

F 1430/1

**BULETINUL
INSTITUTULUI
POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ”
BUCUREȘTI**

SERIA CHIMIE—METALURGIE

**TOMUL XII NUMĂRUL 1 ANUL 1979
IANUARIE—MARTIE**

COMITETUL DE REDACȚIE

REDATOR RESPONSABIL : Academician *Radu Voinea*

MEMBRII : Prof. dr. ing. *Constantin Bălă* (redactor responsabil adjunct); Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Cartianu*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. docent ing. *Virgil Constantinescu*; Prof. dr. ing. *Alexandru Dănescu*; Prof. dr. ing. *Gleb Drăgan*; Prof. dr. ing. *Nicolae Geru*; Prof. dr. ing. *Berthold Grünwald*; Prof. dr. *Ion Grădișteanu*; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan*; Prof. ing. *Jean Moncea*; Academician *Ecaterina Ciorănescu Nenitescu*; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean*; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu*; Prof. dr. ing. *Ion Popescu*; Prof. dr. ing. *Marin Rădoi*; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu*; Prof. dr. ing. *Călin Sergiu* (secretar științific) Prof. dr. *Octavian Stănășilă*; Prof. dr. docent ing. *Ion Teoreanu*; Prof. dr. docent *Rodica Vilcu*.

Editor : Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București,
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10, România, Căsuța poștală 2356
TELEX : 10.490 PIBUH

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ILEXIM
import-export press, 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest
ROMANIA



MATEMATICĂ

- Ana Niță
Comportarea ultrasunetelor de module, prin trecerea la fracții 3

CHIMIE

- Rodica Vilcu, Alexandrina Simion
Studiul ultrasonie al sistemelor tol uen + alcool etilic și metilciclohexan + alcool etilic 7
- Vasilica Croitoru, Mihaela Iliescu
Determinarea spectrofotometrică a polimerilor de tip VAMA și de tip Q, utilizând ca reactiv hematoxilina 15
- D. Oancea, V. Goșa, Domnina Popescu, R. H. S̃chuster, N. I. Ionescu
Influența adaosului de hidroperoxid de t-butil asupra sistemului vinilacetilenă-oxigen-azot 19
- V. David, S. Moldoveanu
Studiul caracterizării picurilor cromatografice cu ajutorul funcțiilor analitice 23

INGINERIE CHIMICĂ

- L. Filipescu, Mioara Filipescu, Mihaela Ceașescu, E. Pincovschi
Echilibrul lichid-solid. III. Identificarea și analiza fazelor solide. 31
- Cristina Mandravel, Maria Brezeanu, Melania Guțul
Combinații complexe heteronucleare ale nichelului și zincului, cu hidrazina ca ligand (III). 45
- I. Constantinescu, Irina Constantinescu, Anca Hudea, Cristina Haidu, Sz. Lanyi
Eficiența tratamentului cu coagulanți în tehnologia de epurare a apelor. . 51
- Teodora Badea, Maria Nicola, Maria Constantinescu
Coroziunea și pasivarea Ni în soluții apoase de acid acetic 59
- Ligia Stoica, Al. Duca
Separarea prin flotație a Ti(IV) din soluții diluate. II 67

Magdalena Dinculescu, Daniela Lăcătuș, Gabriela Sabin

Combinatii complexe polinucleare conținind fier și stibiu. III 73

Viorica Cimpu

Determinarea complexonometrică a romerganului în compleeși tiocianiei
cu metalele tranziționale din subgrupa II-a 79

METALURGIE

N. Geru, T. Dulămiță, M. Ursache, D. Chircă, M. Marin,
M. Bane

Contribuții la asimilarea unor noi mărci de oțeluri rapide 87

A. Aloman, I. A. Isbășescu

Tratamentul termic al seleniului pentru redresoare 95

A. Nicolae

Date experimentale pentru stabilirea unor corelații calitative între duri-
tate, aschiabilitate și rezistența la uzare a fontelor albe 105

MATEMATICĂ

C.Z.: 519.49

**COMPORTAREA ULTRAPRODUSELOR DE MODULE, PRIN
TRECEREA LA FRAȚII**

ANA NIȚĂ*

Fie $\{R_\alpha\}_{\alpha \in A}$ o familie de inele și F un ultrafiltru pe A . Se notează cu $\prod_{\alpha \in A} R_\alpha / F$ ultraproductul corespunzător, adică inelul factor prin idealul bilateral $\varphi(F)$ format din elementele $f \in \prod_{\alpha \in A} R_\alpha$ astfel încât $\{\alpha \in A \mid f(\alpha) = 0\} \in F$. În lucrare se studiază proprietăți ale ultraproductelor legate de trecerea la fracții.

1. Fie A o mulțime nevidă și F un ultrafiltru pe A . Amintim că un ultrafiltru pe A este un element maximal al mulțimii ordonate prin incluziune a tuturor filtrelor pe A . De asemenea, avem că un filtru $\bar{F}$ pe A este ultrafiltru dacă și numai dacă oricare ar fi X aparținând lui $P(A)$ rezultă că X aparține lui $\bar{F}$ sau CX aparține lui $\bar{F}$.

Dacă $\{R_\alpha\}_{\alpha \in A}$ este o familie de inele (nu neapărat comutative), putem considera idealul bilateral propriu:

$$\varphi(F) = \{f \in \prod_{\alpha \in A} R_\alpha \mid Z(f) \in F\},$$

unde $Z(f) = \{\alpha \in A \mid f(\alpha) = 0\}$.

Inelul factor $\prod_{\alpha \in A} R_\alpha / \varphi(F)$ se numește ultraproductul asociat familiei de inele $\{R_\alpha\}_{\alpha \in A}$ și ultrafiltrului F și se notează prin $\prod_{\alpha \in A} R_\alpha / F$. Așadar, dacă $g, f \in R = \prod_{\alpha \in A} R_\alpha$ atunci $\bar{f} = \bar{g}$ în R/F dacă $\{\alpha \in A \mid f(\alpha) = g(\alpha)\} \in F$.

Fie acum familia $\{R_\alpha\}_{\alpha \in A}$ de inele comutative cu elemente unitate și $\{M_\alpha\}_{\alpha \in A}$ o familie nevidă unde $M_\alpha - R_\alpha$ sînt module, $\alpha \in A$, iar $M = \prod_{\alpha \in A} M_\alpha$ este produsul direct al acestei familii. Deci orice element $f \in M$ este o funcție $f: A \rightarrow \bigcup_{\alpha \in A} M_\alpha$ astfel încît $f(\alpha) \in M_\alpha$, oricare ar fi $\alpha \in A$. În [4] s-a arătat că $\psi(F) = \{f \in M \mid Z(f) \in F\}$ este un $\prod_{\alpha \in A} R_\alpha$ -submodul al lui $\prod_{\alpha \in A} M_\alpha$ și s-a definit R/F - modulul factor $M/\psi(F) = M/F$ ca fiind ultraproductul familiei de module $\{M_\alpha\}_{\alpha \in A}$ unde $M_\alpha - R_\alpha$ sînt module, $\alpha \in A$ și F ultrafiltru pe A .

Manuscris predat redacției la data de 20 iunie 1978.

* Asistent Catedra matematicii II

În lucrarea [5] sînt date o serie de proprietăți comune modulelor M_α , $\alpha \in A$, care se transferă la orice ultraproduct al lor. În lucrarea de față se indică comportarea ultraproductelor de module, prin trecerea la fracții.

2. Fie $\{R_\alpha\}_{\alpha \in A}$ o familie de inele comutative cu elemente unitate F un ultrafiltru pe A și M_α , R_α — module, $\alpha \in A$. Notăm cu $\bar{M} = \prod_{\alpha \in A} M_\alpha / F$ ultraproductul familiei de module $\{M_\alpha\}_{\alpha \in A}$. Pentru fiecare $\alpha \in A$, fie $S_\alpha \subseteq R_\alpha$, mulțimea non-divizorilor lui zero ai lui R_α . Evident, $\prod_{\alpha \in A} S_\alpha \subseteq \prod_{\alpha \in A} R_\alpha$ și de asemenea relația de echivalență „ $\sim_F$ ” de pe R induce una și pe $\prod_{\alpha \in A} S_\alpha$. Așadar există injectia $i: \prod_{\alpha \in A} S_\alpha / F \rightarrow R / F$. Notăm cu $\bar{S} \subseteq R / F$ mulțimea non-divizorilor lui zero ai lui R / F ; cu $M_{\alpha S_\alpha}$ și $\bar{M}_{\bar{S}}$ modulele de fracții ale lui M_α și $\bar{M}$ în raport cu S_α , respectiv $\bar{S}$. Atunci avem următoarea propoziție.

Propoziția 1. Cu notațiile de mai sus rezultă:

$$1). \bar{S} = i(\prod_{\alpha \in A} S_\alpha / F)$$

$$2). \bar{M}_{\bar{S}} \simeq \prod_{\alpha \in A} M_{\alpha S_\alpha} / F. \text{ (izomorfism de } \prod_{\alpha \in A} R_\alpha / F \text{ — module).}$$

Adică, într-un mod mai direct, putem spune că modulul de fracții al unui ultraproduct de module este de fapt ultraproductul modulelor de fracții ale fiecărui factor.

DEMONSTRAȚIE. 1). Se deduce imediat, prin dublă incluziune.

2). Vom nota cu ε relația de echivalență de pe $\bar{M}$, modulo $\bar{S}$ și cu ε_α cea de pe M_α , modulo S_α . De asemenea un element al lui $\bar{M}_{\bar{S}}$ îl vom nota cu $(\hat{f}, \bar{g})_\varepsilon$ iar din $M_{\alpha S_\alpha}$ cu $[(f(\alpha), g(\alpha))]_{\varepsilon_\alpha}$. Aplicația $p: \bar{S} \rightarrow \prod_{\alpha \in A} S_\alpha / F$ care la o clasă din $\bar{S}$ asociază preimagea sa prin aplicația i , este evident o corespondență biunivocă, care se extinde în mod evident la o corespondență biunivocă între $\bar{M} \times \bar{S}$ și $\bar{M} \times (\prod_{\alpha \in A} S_\alpha / F)$. Această corespondență dă apoi un izomorfism între $(\bar{M} \times \bar{S}) / \varepsilon$ și modulul care se obține definind în $\bar{M} \times (\prod_{\alpha \in A} S_\alpha / F)$ o relație de echivalență ε' și acele operații pe mulțimea cit la fel ca pe $\bar{M} \times \bar{S}$ (adică acele operații care se induc din corespondența biunivocă de mai sus). Ținând cont de punctul 1) al acestei propoziții vom identifica $\bar{S}$ cu $\prod_{\alpha \in A} S_\alpha / F$ și vom identifica astfel relațiile de echivalență ε cu ε' și de asemenea modulele $(\bar{M} \times (\prod_{\alpha \in A} S_\alpha / F)) / \varepsilon$ și $\bar{M}_{\bar{S}}$.

Considerăm aplicațiile $q: \prod_{\alpha \in A} M_{\alpha S_\alpha} \rightarrow \prod_{\alpha \in A} M_{\alpha S_\alpha} / F$ care la un element îi asociază clasa sa și $\psi: \bar{M}_{\bar{S}} \rightarrow \prod_{\alpha \in A} M_{\alpha S_\alpha}$ definită prin: $\psi[(\hat{f}, \bar{g})_\varepsilon (\alpha)] = [(f(\alpha), g(\alpha))]_{\varepsilon_\alpha}$.

Fie $\varphi = q \cdot \psi$, adică $\varphi[(\hat{f}, \bar{g})_\varepsilon] = \psi[(\hat{f}, \bar{g})_\varepsilon] + F$, unde F este submodulul lui $\prod_{\alpha \in A} M_\alpha$ asociat congruenței „ $\sim_F$ ”.

În continuare, demonstrăm că φ este un izomorfism de module între $\bar{M}_{\bar{S}}$ și $\prod_{\alpha \in A} M_{\alpha S_\alpha} / F$.

Arătăm, mai întâi, că φ nu depinde de alegerea reprezentanților. Într-adevăr $(\hat{f}, \bar{s}) \varepsilon (\hat{g}, \bar{t})$ dacă și numai dacă $\hat{f} \cdot \bar{t} = \hat{g} \cdot \bar{s}$ adică dacă și numai dacă $\{\alpha \in A \mid f(\alpha) \cdot t(\alpha) = g(\alpha) \cdot s(\alpha)\} \in F$; evident dacă și numai dacă $\{\alpha \in A \mid [(f(\alpha), s(\alpha))]_{\varepsilon\alpha} = [(g(\alpha), t(\alpha))]_{\varepsilon\alpha}\} = \{\alpha \in A \mid \psi[(\hat{f}, \bar{s})]_{\varepsilon}(\alpha) = \psi[(\hat{g}, \bar{t})]_{\varepsilon}(\alpha)\} \in F$ deci dacă și numai dacă $\psi[(\hat{f}, \bar{s})]_{\varepsilon} - \psi[(\hat{g}, \bar{t})]_{\varepsilon} \in F$. Aceasta are loc însă, dacă și numai dacă $\varphi[(\hat{f}, \bar{s})]_{\varepsilon} = \varphi[(\hat{g}, \bar{t})]_{\varepsilon}$. De mai sus rezultă, de asemenea, că φ este aplicație injectivă. Cum surjectivitatea este evidentă, rezultă că φ este aplicație bijectivă. Să verificăm acum, că φ este omomorfism de $\prod_{\alpha \in A} R_{\alpha}/F$ module. Într-adevăr fie $[(\hat{f}, \bar{s})]_{\varepsilon}, [(\hat{g}, \bar{t})]_{\varepsilon}$ două

elemente din $\bar{M}_{\bar{s}}$. Atunci $\psi([(\hat{f}, \bar{s})]_{\varepsilon} + [(\hat{g}, \bar{t})]_{\varepsilon})(\alpha) = \psi([\widehat{f \cdot t + g \cdot s}, \overline{s \cdot t}]_{\varepsilon})(\alpha) = \psi([(\hat{f} \cdot \bar{t}(\alpha) + \hat{g}(\alpha) \cdot \bar{s}(\alpha), \bar{s}(\alpha) \cdot \bar{t}(\alpha))]_{\varepsilon\alpha}) = \psi([(\hat{f}(\alpha), \bar{s}(\alpha))]_{\varepsilon\alpha} + [(\hat{g}(\alpha), \bar{t}(\alpha))]_{\varepsilon\alpha}) = \psi([(\hat{f}, \bar{s})]_{\varepsilon})(\alpha) + \psi([(\hat{g}, \bar{t})]_{\varepsilon})(\alpha).$

Rezultă că mulțimea:

$$\{\alpha \in A \mid \psi([(\hat{f}, \bar{s})]_{\varepsilon} + [(\hat{g}, \bar{t})]_{\varepsilon})(\alpha) = \psi([(\hat{f}, \bar{s})]_{\varepsilon})(\alpha) + \psi([(\hat{g}, \bar{t})]_{\varepsilon})(\alpha)\} = A \text{ deci aparține lui } F, \text{ adică } \varphi([(\hat{f}, \bar{s})]_{\varepsilon} + [(\hat{g}, \bar{t})]_{\varepsilon}) = \varphi([(\hat{f}, \bar{s})]_{\varepsilon}) + \varphi([(\hat{g}, \bar{t})]_{\varepsilon}).$$

Fie acum $[(\hat{f}, \bar{s})]_{\varepsilon}$ din $\bar{M}_{\bar{s}}$ și $\bar{a} \in R/F$ atunci $\psi(\bar{a} \cdot [(\hat{f}, \bar{s})]_{\varepsilon})(\alpha) = \psi([\widehat{\bar{a} \cdot \hat{f}}, \bar{s}]_{\varepsilon})(\alpha) = [(a(\alpha) \cdot f(\alpha), s(\alpha))]_{\varepsilon\alpha} = a(\alpha) \cdot [(f(\alpha), s(\alpha))]_{\varepsilon\alpha} = a(\alpha) \cdot \psi([(\hat{f}, \bar{s})]_{\varepsilon})(\alpha)$, adică mulțimea $\{\alpha \in A \mid \psi(\bar{a} \cdot [(\hat{f}, \bar{s})]_{\varepsilon})(\alpha) = a(\alpha) \cdot \psi([(\hat{f}, \bar{s})]_{\varepsilon})(\alpha)\} = A \in F$ deci $\varphi(\bar{a} \cdot [(\hat{f}, \bar{s})]_{\varepsilon}) = \bar{a} \cdot \varphi([(\hat{f}, \bar{s})]_{\varepsilon})$.

BIBLIOGRAFIE

1. Herstein, Topics in Ring Theory, Math. Lecture Notes (1965).
2. Kochen S., Ultraproducts in the theory of models, Ann. of Math. 2, 74 (1961), p. 221–261.
3. Ion D. Ion, Radu N. Algebra, Ed. Did. (1975).
4. Ana Niță, Submodulele unui produs de module (va apare)
5. Ana Niță, Ultraproducte de module, care păstrează proprietățile factorilor (va apare).

The Behaviour of the Modules Ultraproducts by Passing to the Fractions

Let $\{R_{\alpha}\}_{\alpha \in A}$ be a family of rings and F an ultrafilter on A . Denote by $\prod_{\alpha \in A} R_{\alpha}/F$ the corresponding ultraproduct, that is the factor-ring defined by the ideal F of all elements $f \in \prod_{\alpha \in A} R_{\alpha}$ such that $\{\alpha \in A \mid f(\alpha) = 0\} \in F$. In this paper some properties of the ultraproducts with respect to fractions are given.

C.Z. 547.533+547.262:66.084
547.593.2+547.262:66.084

STUDIUL ULTRASONIC AL SISTEMELOR TOLUEN+ALCOOL ETILIC ȘI METILCICLOHEXAN+ALCOOL ETILIC

RODICA VÎLCU, ALEXANDRINA SIMION*

Au fost măsurate viteza ultrasunetelor și densitatea în sistemele toluen+alcool etilic și metilciclohexan+alcool etilic, la temperaturile de 30, 40 și 50°C și la diferite concentrații. S-a calculat volumul de exces, compresibilitatea adiabatică și izotermă, capacitatea calorică la volum constant, presiunea internă și raportul capacităților calorice la presiune și volum constant.

Introducere

Ultrasunetele își găsesc astăzi aplicații numeroase și diverse. Cu toată această diversitate, aceste aplicații pot fi grupată în două categorii, în raport cu modul în care acționează ultrasunetele asupra materiei. Într-o primă categorie pot fi cuprinse aplicațiile în care energia acustică, fiind suficient de intensă, produce modificări în structura substanței. În acest caz ultrasunetul are rolul unei unelte care efectuează un lucru mecanic sub forma unor aplicații active ca : perforarea unei piese, sudarea unor plăci, spălarea țesăturilor sau vindecarea unor afecțiuni organice.

În a doua categorie de aplicații pot fi cuprinse cele în care undele ultrasonice traversează corpurile fără a le produce modificări structurale. (aplicații nedistructive)

Prin modul de propagare ultrasunetele pot furniza date asupra constitutiei sau a unor caracteristici ale materiei, sub forma unor aplicații pasive ca : controlul calității unor piese, măsurarea adâncimii unei ape, a rezistenței unor materiale de construcție, a dozajului unui amestec de gaze, etc. În aplicațiile cu caracter pasiv, ultrasunetul, de mică intensitate, nu intervine ca factor de transformare al materiei ; în aceste condiții propagarea ultrasunetelor este considerată o propagare la echilibru.

Viteza de propagare a undelor ultrasonore permite caracterizarea stării lichide prin valorile forțelor intermoleculare cu care se poate corela [1] și prin ecuații specifice de stare [2].

În lucrarea de față se prezintă mărimi fizico-chimice derivate din date de viteză a undelor ultrasonore, propagate prin soluții binare organice

Manuscris predat redacției la data de 6 noiembrie 1978.

* Prof. dr. doc. ing. Catedra de Chimie fizică și tehnologia electrochimică ; Asistent chimist Institutul de construcții.

precum și din date de densități. Densitățile au fost determinate prin metoda picnometrică cu o eroare maximă de 0,01%. Viteza ultrasunetelor s-a obținut cu ajutorul unui interferometru de construcție originală, cu două cristale de cuarț descris într-o lucrare anterioară [3], cu o eroare maximă de 0,3%. Temperatura s-a menținut constantă cu o precizie de $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

Rezultate și discuții

S-au studiat sistemele toluen+alcool etilic și metilciclohexan+alcool etilic, considerind că studiul acestor două sisteme reprezentate de un alcool și o parafină, pe de o parte și de un alcool și o hidrocarbură aromatică pe de altă parte, poate să releve caracteristicile generale ale celor două clase de soluții.

În tabelul 1 se dau valorile densității, determinate experimental, pentru cele două sisteme.

Tabel 1

Valorile experimentale ale densității ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), în funcție de compoziție și de temperatură

Sistemul toluen(1)+alcool etilic (2)				Sistemul metilciclohexan(1)+alcool etilic(2)			
t ($^\circ\text{C}$) x_2	30	40	50	t ($^\circ\text{C}$) x_2	30	40	50
0,0000	0,8570	0,8470	0,8481	0,0000	0,7613	0,7528	0,7439
0,0894	0,8527	0,8432	0,8335	0,1986	0,7616	0,7526	0,7439
0,1725	0,8486	0,8394	0,8297	0,3458	0,7640	0,7450	0,7447
0,2791	0,8434	0,8340	0,8240	0,5351	0,7661	0,7571	0,7475
0,4539	0,8344	0,8249	0,8151	0,8010	0,7736	0,7646	0,7554
0,6440	0,8218	0,8123	0,8025	1,0000	0,7835	0,7766	0,7577
0,8026	0,8084	0,7992	0,7898				
1,0000	0,7853	0,7786	0,7677				

În figurile 1 și 2 se prezintă variația vitezei ultrasunetelor, cu compoziția și temperatura, în cele două sisteme. Comportarea este diferită

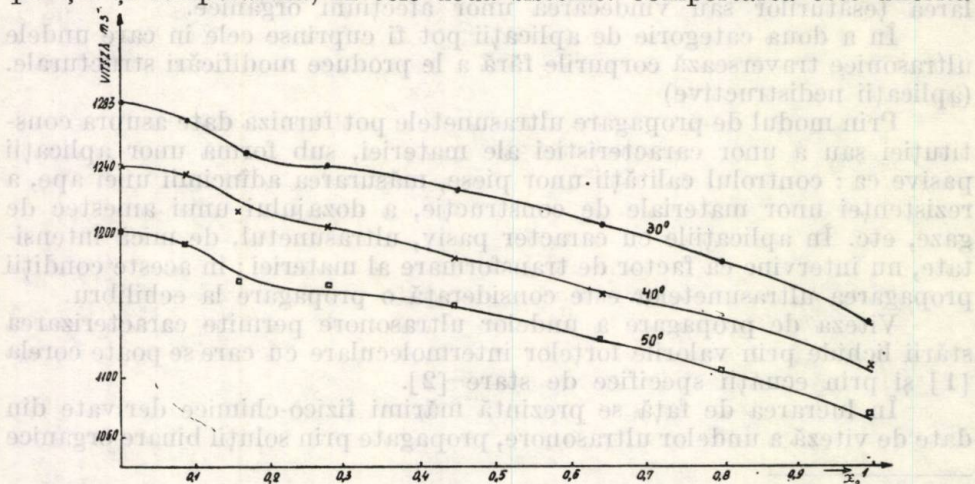


Fig. 1. Variația vitezei cu compoziția și temperatura, în sistemul toluen(1)-alcool etilic (2)

în sistemul tolueen+alcool etilic, viteza prezentînd puncte de inflexiune iar în sistemul al doilea viteza prezintă un minim la fracția molară 0.8.

În figurile 3 și 4 se redă variația compresibilității adiabatică cu compoziția și temperatura, pentru sistemele studiate; în sistemul tolueen

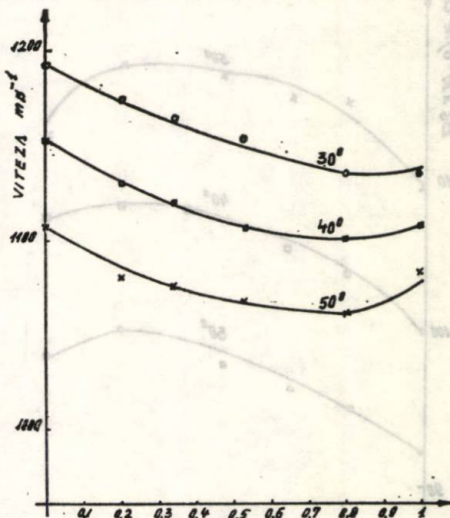


Fig. 2. Variația vitezei cu compoziția și temperatura în sistemele metil ciclohexan(1)-alcool etilic (2)

alcool etilic, curba compresibilității prezintă puncte de inflexiune, iar în al doilea sistem, un minim.

În figurile 5, 6 și 7 este redată variația volumului de exces și a compresibilității adiabatică de exces, cu fracția molară a alcoolului.

În sistemul tolueen+alcool etilic, volumele de exces sînt în general mici, fiind pozitive la amestecurile sărace în alcool și devenind apoi ne-

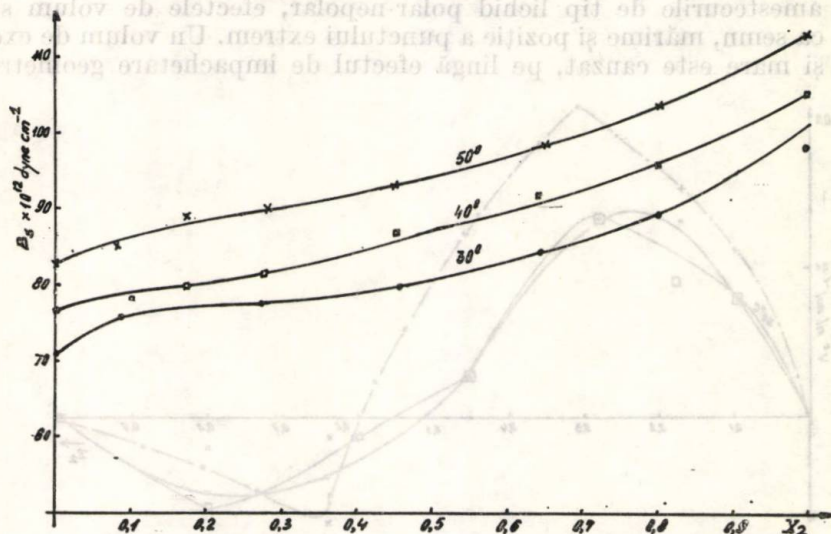


Fig. 3. Variația compresibilității adiabatică, cu compoziția și temperatura, în sistemul tolueen(1)-alcool etilic(3)

gative pentru amestecurile mai bogate în alcool [4]. În sistemul metil-ciclohexan+alcool etilic, volumele de exces sînt mari și pozitive, prezentînd un maxim la fracția molară 0,5 și cresc cu temperatura. Compresi-

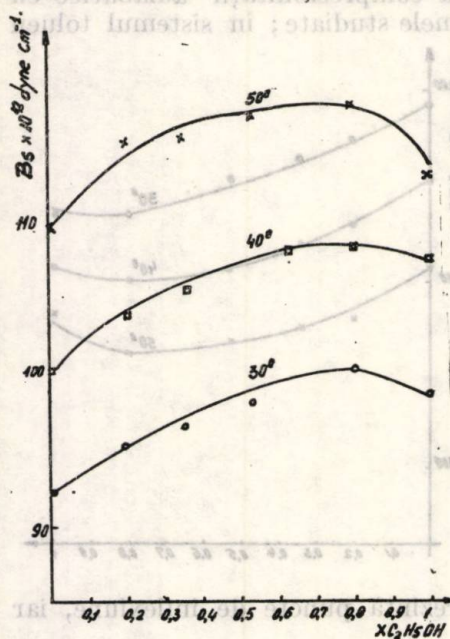


Fig. 4. Variația compresibilității adiabatică cu compoziție și temperatura, în sistemul metil ciclohexan—alcool etilic (2)

bilitatea adiabatică de exces este de asemenea pozitivă și prezintă aproximativ aceeași variație.

Efectul de volum care însoțește formarea amestecurilor, constituie și un criteriu de clasificare și analiză a asociațiilor existente în soluții. Pentru amestecurile de tip lichid polar-nepolar, efectele de volum sînt diferite ca semn, mărime și poziție a punctului extrem. Un volum de exces pozitiv și mare este cauzat, pe lângă efectul de împachetare geometrică

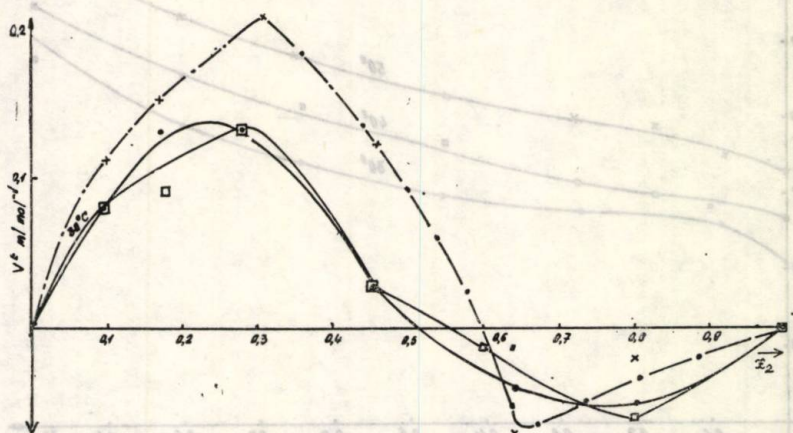


Fig. 5. Variația volumului de exces, cu compoziția și temperatura, în sistemul lolen (1)—alcool etilic(2)

corespunzătoare, și de desfacerea componentelor asociate. Un efect în care volumul de exces ia valori mici și pozitive, este mai greu de explicat: fie efectul geometric este așa de mic încât cea mai mare parte a dilatării

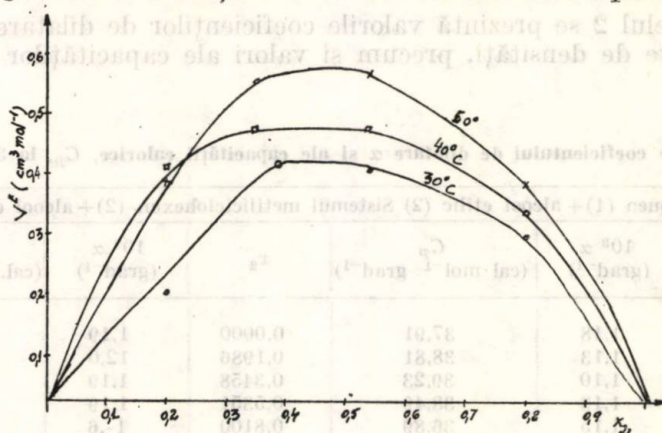


Fig. 6. Variația volumului de exces cu compoziția și temperatura în sistemul metil ciclohexan(1) — alcool etilic(2)

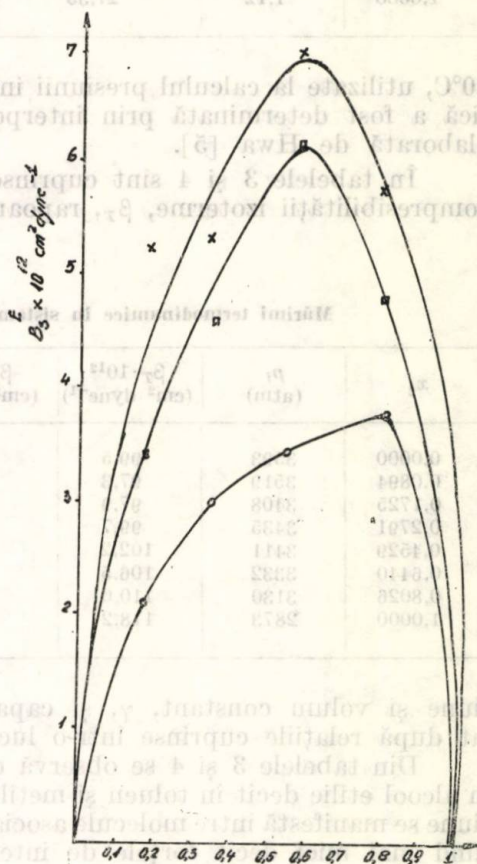


Fig. 7. Variația compresibilității adiabatic de exces, cu compoziția și temperatura în sistemul metilciclohexan(1) — alcool etilic(2)

se datorește desasocierii, fie energia de interacție nu este suficientă pentru desfacerea completă a moleculelor asociate, pentru a contribui la efectul de împachetare.

În tabelul 2 se prezintă valorile coeficienților de dilatare, determinate din date de densități, precum și valori ale capacităților calorice, la

Tabelul 2

Valorile coeficientului de dilatare α și ale capacității calorice, C_p , la 30°C

Sistemul touen (1)+alcool etilic (2)			Sistemul metiliciclohexan (2)+alcool etilic (2)		
x_2	$10^3 \alpha$ (grad ⁻¹)	C_p (cal·mol ⁻¹ grad ⁻¹)	x_2	$10^3 \alpha$ (grad ⁻¹)	C_p (cal·mol ⁻¹ grad ⁻¹)
0,0000	1,18	37,91	0,0000	1,19	44,77
0,0894	1,13	38,81	0,1986	12,0	44,13
0,1725	1,10	39,23	0,3458	1,19	41,62
0,2791	1,13	38,49	0,5351	1,19	41,56
0,4529	1,15	36,89	0,8100	1,-6	31,99
0,6440	1,17	34,17	1,0000	1,12	27,36
0,8026	1,14	30,90			
1,0000	1,12	27,35			

30°C, utilizate la calculul presiunii interne a lichidelor. Capacitatea calorică a fost determinată prin interpolare, folosind date dintr-o lucrare elaborată de Hwa [5].

În tabelele 3 și 4 sînt cuprinse valori ale presiunilor interne, p , compresibilității izoterme, β_T , rapoarte ale capacităților calorice la pre-

Tabelul 3

Mărimi termodinamice în sistemul toluen (1)+alcool etilic(2)

x_2	p_i (atm)	$\beta_T \cdot 10^{12}$ (cm ² dyne ⁻¹)	$\beta_T^E \cdot 10^{12}$ (cm ² dyne ⁻¹)	$\beta_T/\beta_S = \gamma$	C_p (cal·mol ⁻¹ grad ⁻¹)
0,0000	3593	99,5		1,40	27,0
0,0894	3519	97,3	-3,1	1,33	29,2
0,1725	3408	97,9	-3,5	1,29	30,4
0,2791	3435	99,7	-3,1	1,29	29,8
0,4529	3411	102,2	-3,1	1,27	29,0
0,6440	3332	106,5	-2,3	1,26	27,1
0,8026	3130	110,0	-2,0	1,23	25,1
1,0000	2873	118,2		1,19	23,0

siune și volum constant, γ , și capacități calorice. Mărimile s-au calculat după relațiile cuprinse într-o lucrare anterioară [6].

Din tabelele 3 și 4 se observă că presiunea internă este mai mică în alcool etilic decît în toluen și metilciclohexan : în alcool forțele de coeziune se manifestă între molecule asociate de alcooli și molecule individuale, fiind mai mici decît forțele de interacție dintre molecule individuale.

Tabelul 4

Mărimi termodinamice în sistemul metilciclohexan (1)+alcool etilic (2)

X_2	P_i (atm)	$\beta_T \cdot 10^{12}$ (cm ² dne ⁻¹)	$\beta_T^E \cdot 10^{12}$ (cm ² dyne ⁻¹)	γ	C_p (cal.mol ⁻¹ grad ⁻¹)
0,0000	2956	121,9		1,32	33,0
0,1986	2970	122,4	0,7	12,9	34,3
0,3458	2942	122,6	0,9	1,27	32,8
0,5351	2935	122,9	2,2	1,25	33,2
0,8010	2868	12,25	2,0	1,22	26,2
1,0000	2873	118,2		1,20	23,0

În figura 8 este reprezentată variația presiunii interne, la 30°C, cu fracția molară a alcoolului, în ambele sisteme. În sistemul toluen+alcool etilic se observă, la trei fracții molare apropiate, o slabă variație

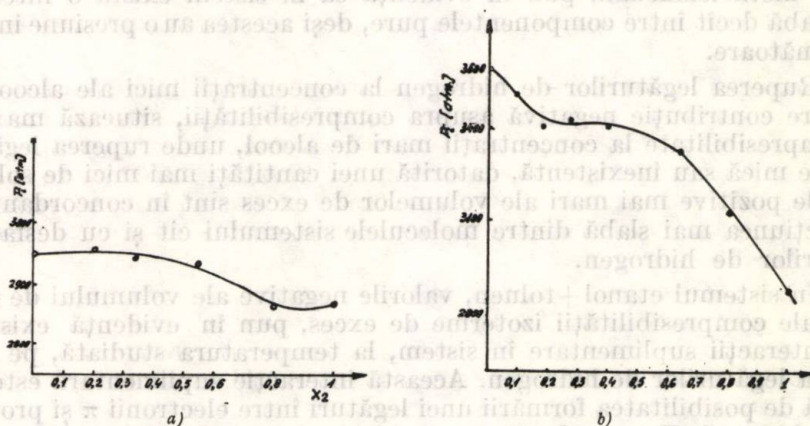


Fig. 8. Variația presiunii interne, la 30°C, cu compoziția, în sistemele prezentate în tabelele 3 și 4.

a presiunii interne cu concentrația, deși aceasta ar trebui să scadă cu creșterea fracției molare a alcoolului și, respectiv, o slabă creștere a compresibilității izoterme.

Această comportare ar putea fi explicată prin existența unei contribuții pozitive la presiunea internă, datorită desfacerii legăturilor de hidrogen ale alcoolului; moleculele de alcool interacționează cu moleculele de toluen, prin electroni π ai acestuia, măbind în acest fel forțele de coeziune și determinind ca presiunea internă să scadă mai lent cu fracția molară, respectiv compresibilitatea să crească mai lent.

Mihailov [7] relevă că la anularea compresibilității izoterme de exces, abaterile de la comportarea unui amestec ideal — care pot apărea și în acest caz — nu se datoresc deosebirilor dintre interacția componentilor, ci diferenței între dimensiunile moleculelor. Pentru $\beta_T^E > 0$, interacțiunea dintre componente este mai slabă ca interacțiunea dintre moleculele identice; curba compresibilității în funcție de concentrație va avea un maxim, iar curba vitezei un minim.

Valorile mari și pozitive ale volumelor de exces și ale compresibilităților adiabatică de exces, duc la concluzia că interacțiunea dintre componente este mai slabă decât interacțiunea dintre moleculele identice, în sistemul metilciclohexan+alcool etilic.

Concluzii

Abaterea sistemelor studiate de la comportarea ideală, este pusă în evidență atât de variația vitezei cît și de variația compresibilității cu compoziția.

Prin metoda ultrasonică se pune în evidență că la compoziții ale amestecurilor mai sărace în alcool, are loc ruperea legăturilor de hidrogen, efect relevat și de valorile funcțiilor termodinamice de exces. Efectul generează o contribuție negativă la valoarea compresibilității, la concentrații mici în alcool.

Valorile pozitive ale compresibilității de exces, în sistemul alcool etilic+metilciclohexan, pun în evidență că în sistem există o interacție mai slabă decât între componentele pure, deși acestea au o presiune internă asemănătoare.

Ruperea legăturilor de hidrogen la concentrații mici ale alcoolului, care are contribuție negativă asupra compresibilității, situează maximum de compresibilitate la concentrații mari de alcool, unde ruperea legăturilor este mică sau inexistentă, datorită unei cantități mai mici de solvent. Valorile pozitive mai mari ale volumelor de exces sînt în concordanță cu interacțiunea mai slabă dintre moleculele sistemului cît și cu desfacerea legăturilor de hidrogen.

În sistemul etanol+toluen, valorile negative ale volumului de exces cît și ale compresibilității izoterme de exces, pun în evidență existența unei interacții suplimentare în sistem, la temperatura studiată, pe lângă ruperea legăturilor de hidrogen. Această interacție suplimentară este justificată de posibilitatea formării unei legături între electronii π și protonul grupei hidroxil. Este mult discutată ideea, dacă interacția suplimentară dintre molecula de toluen și speciile polimere de alcool, implică sau nu ruperea legăturii de hidrogen.

BIBLIOGRAFIE

1. B. B. Kudriavjev *Acusticeschii jurnal* 2, 39 (1956).
2. Lance A. Davis și Robert Gordon *Chem. Phys.* 46, 7, 2650 (1967).
3. Rodica Vilcu și Alexandrina Simion *Revue Roumaine de Chimie* 19, 977 (1974).
4. Carl B. Kretshmer și Richard Wiebe *Chem. Soc.* 71, 1793 (1949).
5. S. C. P. Hwa și W. T. Ziegler *Phys. Chem.* 70, 8 (1966).
6. Rodica Vilcu și Alexandrina Simion *Rev. Roumaine Chim.* 21, 1, 3 (1976).
7. I. G. Mihailov *Osnovi Moleculiarnoi Acustichi Izdatelstv onau3k Moscova* (1964) p. 130.

L'étude ultrasonique des systèmes toluène+ethanol et méthylcyclohexane+ethanol

On a mesuré les vitesses des ultrasons et les densités pour les systèmes toluène+ethanol et méthylcyclohexane+ethanol, à quelques températures (30, 40 et 50°) et concentrations. On a calculé le volum d'excès, la compressibilité adiabatique et isotherme, la capacité calorique, la pression interne et le rapport des capacités caloriques, C_p/C_v .

C.Z. 678.76 : 535.243.04 : 547.974

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A POLIMERILOR DE TIP VAMA ȘI DE TIP Q, UTILIZÎND CA REACTIV HEMATOXILINA

VASILICA CROITORU, MIHAELA ILIESCU*



Studiind reacția polimerilor VAMA și Q cu hematoxilina, se propune determinarea spectrofotometrică a acestor polimeri.

În prezenta lucrare se cercetează posibilitatea determinării polimerilor de tip VAMA și de tip Q folosind ca reactiv de culoare hematoxilina.

Literatura de specialitate conține un număr mic de lucrări referitoare la determinarea spectrofotometrică a polimerilor amintiți [1, 2, 3, 4]

Deoarece polimerii VAMA și Q nu absorb în domeniul vizibil al spectrului, s-a căutat instituirea unor metode pe bază de reacții cu formare de produși colorați. În acest scop s-a ales ca reactiv, hematoxilina.

Polimerii de tip VAMA reacționează cu o soluție în apă de hematoxilină conducând la un produs colorat roșu-violet, iar polimerii de tip Q dau un produs colorat verde-deschis.

În vederea stabilirii condițiilor optime de lucru au fost trasate spectrele de absorbție optică ale reactivului și produsului format, având ca martor apa distilată.

Partea experimentală

S-au preparat probe la balon cotat de 25 cm³ ce conțin 0,5 cm³ soluție de polimer VAMA 32 0,1%, 5 cm³ soluție hematoxilină 0,1% și apă distilată până la semn. Soluția martor conține 5 cm³ soluție hematoxilină 0,1% și apă distilată până la semnul balonașului cotat de 25 cm³.

În figura nr. 1 se prezintă spectrul de absorbție al polimerului VAMA 32.

În graficele din figura 2 sint trasate spectrele de absorbție optică ale produșilor obținuți în reacția polimerilor de tip Q (polimer Q-f-t) cu hematoxilină. În acest caz soluția după reacție are o culoare verde pal, iar soluția de hematoxilină în apă este colorată galben-brun.

Manuscris predat redacției la data de 20 martie 1978.

* Prof. dr. Catedra Chimie analitică; Ing. Întreprinderea Viscofil

Proba conține un cm^3 soluție polimer $Q-f-t$ 0,1%, doi cm^3 soluție hematoxină 0,1% și se aduce la semnul balonului cotat de 25 cm^3 cu apă distilată.

Așa după cum reese din spectrele reprezentate în figurile 1 și 2 hematoxina se poate folosi ca reactiv de culoare pentru determinarea

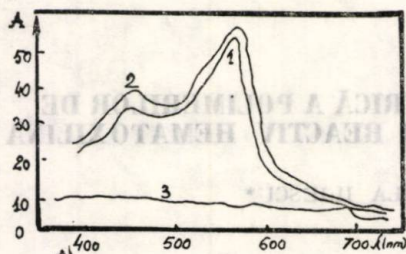


Figura 1. — Spectrul de absorbție al produsului VAMA 32 — hematoxină

1. Produs VAMA 32—hematoxină față de reactiv
2. Produs VAMA 32 — hematoxină, față de apă
3. Hematoxină față de apă

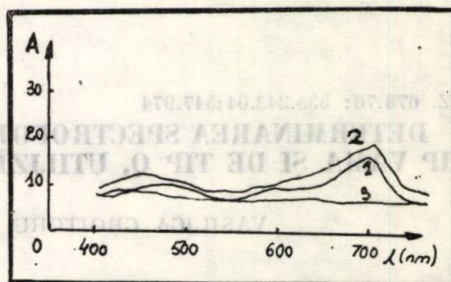


Fig. 2. — Spectrele de absorbție optică ale produșilor polimer Q — hematoxină

1. Produs $Q-f-t$ — hematoxină față de reactiv
2. Produs $Q-f-t$ — hematoxină față de apă
3. Hematoxină față de apă

spectrofotometrică a polimerilor de tip VAMA și de tip Q , în domeniul vizibil al spectrului la lungimile de undă de 570 nm și respectiv 700 nm

Cercetîndu-se factorii care influențează desfășurarea reacției (pH, cantitatea de reactiv, timp de reacție) s-au stabilit condițiile optime de lucru.

Stabilirea pH-ului de lucru s-a realizat prin modificarea acestuia adăugînd la soluția analizată, volume diferite de soluții diluate (aproximativ 1 normal) de acid clorhidric și de hidroxid de sodiu. S-a găsit pH-ul optim de lucru în intervalul 5—6, ce se obține prin simpla amestecare a reactanților.

În ceea ce privește timpul necesar unor determinări cu rezultate bune este indicat ca acesta să se ia în considerare atît la prepararea reactivului utilizat, cît și la prepararea produșilor formați (reactiv—polimer).

Se recomandă să se lucreze cu reactiv proaspăt preparat și după un anumit timp de reacție fixat în prealabil, care trebuie să se păstreze constant.

În figura nr. 3 sînt prezentate curbele ce reprezintă variația absorbției optice a produșilor formați în funcție de timp.

La temperatură ridicată dezvoltarea culorii se diminuează și de aceea s-a lucrat la temperatura camerei (circa 22°C).

Cantitatea de reactiv utilizată pentru determinări a corespuns unui volum de soluție 0,1% hematoxină, astfel încît raportul polimer/reactiv este 1/10

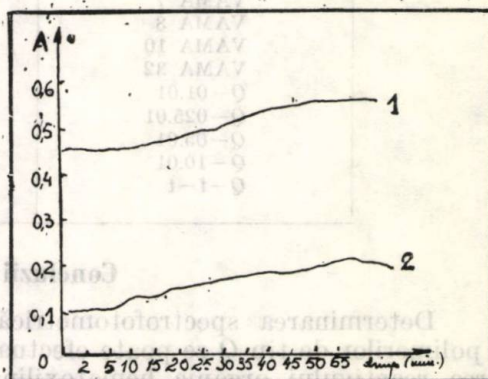
S-a constatat, de asemenea, că absorbanta crește odată cu mărirea cantității de reactiv. După fixarea condițiilor optime de lucru s-a trecut la verificarea legii Lambert-Beer.

S-au trasat curbele de etalonare pentru polimerii de tip VAMA și de tip Q , care sînt reprezentate în figurile 4 și 5, pentru polimerul VAMA 32 și respectiv pentru polimerul $Q-f-t$. Ceilalți polimeri au condus la rezultate asemănătoare.

La trasarea curbelor de calibrare s-a lucrat cu reactiv proaspăt preparat, iar timpul de păstrare a probelor a fost de 50 minute.

Figura 3. — Influența timpului asupra absorbției optice

1. Produs VAMA 32 — hematoxină
2. Produs $Q-f-t$ — hematoxină



Probele au fost preparate în balon cotat de 25 cm³, luîndu-se volume diferite din soluțiile de polimeri, de concentrație 0,1%, cîte 10 cm³ soluție reactiv 0,1% și apă distilată pînă la semnul balonului.

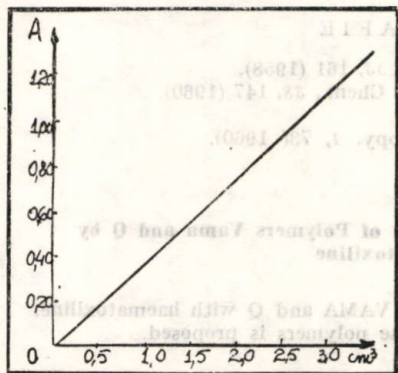


Figura 4. — Curba de etalonare pentru polimerul VAMA 32

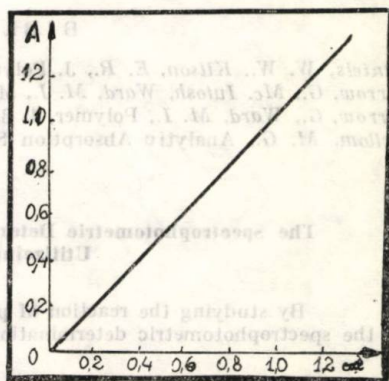


Figura 5. — Curba de etalonare pentru polimerul $Q-f-t$

Din curbele de etalonare s-a stabilit cantitatea minimă de polimer ce poate fi dozată cu acest reactiv. Limitele de concentrație între care se pot face determinările sînt date în tabelul 1.

Pentru determinări sau folosit aparatele:

SPECORD uv-visibil Carl Zeiss Jena

SPECTROFOTOMETER VSU 2 Carl Zeiss Jena

pH-meter MV 84

Tabelul 1

Sensibilitatea determinărilor în g/cm²

Denumirea polimerului	Sensibilitatea în g/cm ²
VAMA 5	$2,20 \cdot 10^{-5}$
VAMA 7	$2,15 \cdot 10^{-5}$
VAMA 8	$2,00 \cdot 10^{-5}$
VAMA 10	$1,00 \cdot 10^{-6}$
VAMA 32	$5,00 \cdot 10^{-5}$
Q-01.01	$1,00 \cdot 10^{-4}$
Q-025.01	$1,10 \cdot 10^{-4}$
Q-05.01	$9,00 \cdot 10^{-5}$
Q-10.01	$1,25 \cdot 10^{-4}$
Q-f-t	$1,50 \cdot 10^{-4}$

Concluzii

Determinarea spectrofotometrică a polimerilor de tip VAMA și a polimerilor de tip Q se poate efectua cu o sensibilitate bună, prin folosirea reactivului organic hematoxilina.

Metoda se încadrează în limitele cerute la determinarea acestor polimeri din apele de adaus la cazanele cu aburi.

Procedeul este rapid, simplu și nu necesită aparatură complicată și substanțe costisitoare, greu de procurat.

BIBLIOGRAFIE

1. Daniels, W. W., Kitson, E. R., J. Polymer Sci., 33, 161 (1958).
2. Farrow, G., Mc. Intosh, Ward, M. I., Mackromol Chem., 38, 147 (1960).
3. Farrow, G., Ward, M. I., Polymer, 1, 330 (1960).
4. Mellom, M. G., Analytic Absorption Spectroscopy, 1, 73(1960).

The Spectrophotometric Determination of Polymers Vama and Q by Utilizeing Haematoxiline

By studying the reaction of polymers VAMA and Q with haematoxiline, the spectrophotometric determination of these polymers is proposed.

C.Z.: 541.459:547.431.4+547.314.2

INFLUENȚA ADAOSULUI DE HIDROPEROXID DE *t*-BUTIL ASUPRA SISTEMULUI VINILACETILENA-OXIGEN-AZOT

D. OANCEA, V. GOȘA, DOMNINA POPESCU, R. H. SCHUSTER, N. I. IONESCU *

S-a studiat influența hidroperoxidului de *t*-butil asupra sistemului vinil acetilenă-oxigen-azot, urmărind presiunile-limită de explozie, energia critică de amorsare și impulsul exploziei.

În desfășurarea reacțiilor nestaționare o importanță deosebită o prezintă adăugarea unor substanțe în cantități mici, care prin formarea unor radicali liberi influențează puternic desfășurarea lor ulterioară.

Dintre adaosurile des utilizate, peroxizii și hidroperoxizii organici ocupă un loc aparte datorită capacității lor de a se descompune ușor cu formare de radicali liberi.

În continuarea cercetărilor noastre asupra sistemului vinilacetilenă-oxigen-azot [1—2] ne-am propus în cele ce urmează să studiem influența hidroperoxidului de *t*-butil asupra caracteristicilor combustiei explozive.

Parte experimentală

Instalația și modul de lucru au fost descrise cu o altă împrejurare [1]. S-a lucrat cu concentrații de 2,1 și 2,5% vinilacetilenă în amestecul oxigen-azot de compoziție apropiată cu cea a aerului. Aceste valori ale concentrației de vinilacetilenă sînt apropiate de valoarea determinată anterior [2] ca limita inferioară de explozie pentru amestecul studiat.

Hidroperoxidul de *t*-butil a fost introdus în sistem prin evaporare la presiune redusă, dozarea făcîndu-se prin măsurarea presiunii sale parțiale.

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale sînt redată în tabelul 1.

Din tabel rezultă că hidroperoxidul de *t*-butil coboară atît limită a inferioară de presiune de explozie cît și limita superioară de presiune la

Manuscris predat redacției la data de 8 iunie 1978.

* Șef lucrări, Catedra de Chimie fizică și tehnologie electrochimică;

Cercetător fizician; Cercetător chimist; Cercetător chimist; Cercetător principal dr. Centrul de Chimie fizică.

Tabelul 1

Influența adaosului de *t*-BuOOH asupra limitei inferioare de presiune de explozie și limitei superioare de presiune de combustie neexplozivă sub formă de flacără

Compoziția sistemului	Presiunea inițială la ultima explozie (mmHg)	Presiunea inițială la prima flacără (mmHg)
2,1 % VAc—22 % O ₂ —75,9 % N ₂ martor	275	243
2,1 % VAc—21,7 % O ₂ —175,2 % N ₂ —1 % <i>t</i> -BuOOH	259	229
2,5 % VAc—21,9 % O ₂ —75,6 % N ₂ (martor)	237	219
2,5 % VAc—22,1 % O ₂ —73,4 % N ₂ —2 % <i>t</i> -BuOOH	204	184

care s-a observat prima combustie neexplozivă sub forma de flacără. Se remarcă un efect mărit la adaosul de 2% hidroperoxid de *t*-butil unde micșorarea presiunii limită de explozie atinge în cazul sistemului cu 2,5% vinilacetilenă circa 14%.

Compararea energiilor critice de amorsare a exploziei arată rolul de inițiator de explozie pe care îl joacă hidroperoxidul de *t*-butil în sistemele cercetate (tabelul 2). Din dependența acestei energii de presiunea inițială a amestecului la diferite concentrații de hidroperoxid se observă că pe măsură ce această presiune scade, valorile energiilor de amorsare cresc. Dacă pentru amestecurile fără adaos de hidroperoxid creșterea energiei odată cu scăderea presiunii este rapidă [2], pentru amestecuri la care s-a adăugat hidroperoxid de *t*-butil această creștere este mult mai lentă. Acest fapt ar putea pleda pentru rolul de inițiator al hidroperoxidului de *t*-butil care prin descompunere în radicali *t*-BuO și HO inițiază lanțul de reacție [3—4]. Această descompunere, producându-se cu mărire de volum, este favorizată de scăderea presiunii și astfel concentrația de inițiator poate crește. Energia de amorsare a exploziei crește în cazul sistemului martor cu 2,1% vinilacetilenă cu 26% față de creșterea de numai 9% în cazul sistemului cu 1% hidroperoxid.

Deasemeni se remarcă că pentru o aceeași presiune inițială, valoarea absolută a energiei critice de amorsare a exploziei este mai mare pentru sistemul martor. Pentru sistemul cu 1% peroxid de *t*-butil valorile energiei scad față de martor de la 8% la 26% în intervalul 600 la 300 mm Hg. În schimb în sistemul cu 2% hidroperoxid de *t*-butil această scădere este mult mai accentuată, de la 30% la 500 mm Hg la 55% la 250 mm Hg.

Influența adaosului de hidroperoxid de *t*-butil asupra efectului mecanic al exploziei exprimat sub forma de impuls imprimat dispozitivului de deschidere a celei de explozie [1—2] se manifestă printr-o creștere sensibilă a impulsului.

Această creștere pentru o valoare dată a presiunii inițiale, depinde de concentrația hidroperoxidului în sistem. Astfel, prezența hidroperoxidului în concentrație de până la 1% determină o creștere slabă a impulsu-

Tabelul 2

Dependența energiei critice de amorsare de presiunea totală inițială (Valorile energiei critice sint exprimate în jouli)

Compoziția sistemului	Presiunea totală inițială (mm Hg)					
	200	250	300	400	500	600
2,1 % VAc—22 % O ₂ —75,9 % N ₂ (martor)	—	—	9,92	8,80	8,21	7,83
2,1 % VAc—21,7 % O ₂ —75,2 % N ₂ —1 % t—BuOOH	—	8,53	7,87	7,50	7,35	7,23
2,5 % VAc—2,19 % O ₂ —75,6 % N ₂ (martor)	—	9,80	9,25	8,05	7,25	—
2,5 % VAc—22,1 % N ₂ —73,4 % N ₂ —2, % t—BuOOH	7,10	6,30	6,05	5,55	5,27	—

lui fără a influența viteza de variație a acestuia în raport cu presiunea. În schimb, concentrația de 2% hidroperoxid de *t*-butil determină nu numai o creștere accentuată a impulsului față de amestecul martor, ci și o viteză de variație a impulsului în raport cu presiunea mult mai rapidă (figura 1).

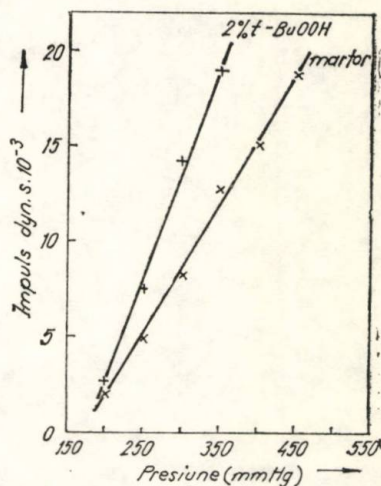


Fig. 1. — Dependența impulsului de presiunea totală inițială în sistemul vinilacetilenă — oxigen — azot — 2 % t-BuOOH.

Această comportare sprijină ipoteza implicării directe a hidroperoxidului în mecanismul de combustie explozivă.

Adaosul de hidroperoxid de *t*-butil influențează și combustia neexplozivă sub formă de flacără, în prezența lui limitele de presiune ale acestui domeniu fiind îngustate în raport cu amestecurile martor. S-a observat că timpul de apariție a flăcării crește sensibil datorită adaosului de hidroperoxid.

În concluzie, hidroperoxidul de *t*-butil influențează comportarea nestăționară a sistemului vinilacetilenă-oxigen-azot.

BIBLIOGRAFIE

1. Schuster, R. H., Ionescu, N. I., Popescu, D., Oancea, D., Rev. Roumaine Chim., (sub tipar).
2. Ionescu, N. I., Popescu, D., Schuster, R. H., Oancea, D., Rev. Roumaine Chim., (sub tipar).
3. Kirk, A. D., Can J. Chem., 43, 1965, p. 2236.
4. Kirk, A. D., Knox, J. H., Trans. Faraday Soc., 56, 1960, p. 1296.

The Influence of the Hidroperoxide of t-Butil on the System of Vinil-Acetylene-Oxygen-Nitrogen

The pressure-concentration explosion limits, the critical ignition energy and the initial momentum of the explosion were determined for the vinylacetylene-oxygen-nitrogen system containing various amounts of t-butyl hidroperoxide.

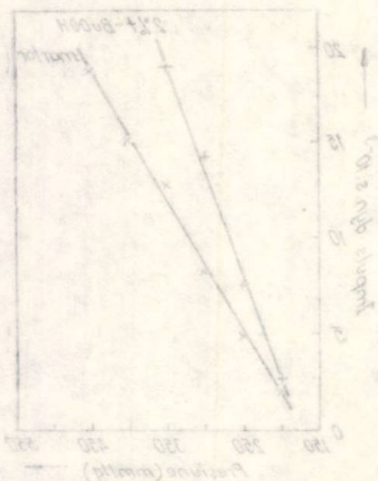


Fig. 1 - Dependence of the initial momentum of explosion on the total pressure for the vinylacetylene-oxygen-azote system with 2% t-BuOOH.

Acetatele comportare spiritală ipoteză implică directă a hidrope-
toxidului în mecanismul de combustie explozivă.
Adăugul de hidroperoxid de t-butil influențează și compoziția aer-
gaze și formă de flacără, în prezența lui limitele de presiune ale
acestui sistem fiind îngrădite în raport cu amestecul aer-azot. S-a
observat că timpul de apariție a flăcării crește semnificativ datorită adău-
rării de hidroperoxid.
În concluzie, hidroperoxidul de t-butil influențează comportarea
amestecului a sistemului vinilacetylen-oxygen-azot.

C.Z. ; 545.844

STUDIUL CARACTERIZĂRII PICURILOR CROMATOGRAFICE CU AJUTORUL FUNCȚIILOR ANALITICE

V. DAVID, Ș. MOLDOVEANU*

Prezenta lucrare prezintă comparativ principalele metode de prelucrarea matematică a picurilor cromatografice, adăugind elemente noi privind unele metode de calcul a ariilor. De asemenea se indică criteriile de alegere a celei mai adecvate metode de prelucrare, în funcție de caracteristicile diverselor picuri, procedeele fiind adaptabile și pentru programarea unor sisteme de prelucrare automată a datelor.

Caracterizarea semnalelor cromatografice cu ajutorul unor funcții prezintă o dublă importanță : pe de o parte furnizează informații cu privire la fenomenele care au loc în coloană, iar pe de altă parte oferă posibilitatea determinării exacte a ariei, ca purtătoare a informației. Pentru calculul ariei picului cromatografic există mai multe metode : metoda produsului înălțimii cu semilățimea, metoda triunghiului, metoda normării înălțimilor [1] etc.

Utilizarea funcțiilor analitice la obținerea informației în cromatografie implică obținerea citorva valori experimentale exacte : înălțimea Y_0 , parametrul de reținere x_0 și lățimea la jumătatea înălțimii $\Delta x_{1/2}$ (semilățime). Cu ajutorul acestora se pot determina alți parametri : aria, parametrul de asimetrie ori parametri statistici [2].

1. Tratarea picurilor individuale

Asimilarea picurilor cromatografice individuale cu funcții de tip Gauss a pornit de la asemănarea acestora cu curba de distribuție Gauss a erorilor accidentale. Pentru un pic simetric aceasta se poate scrie :

$$Y_G = Y_0 \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{x - x_0}{\Delta x_{1/2}} \right)^2 \right] \quad (1)$$

Funcția (1) integrată pe domeniul $(-\infty, +\infty)$, ne dă tocmai aria picului :

$$A = \frac{1}{2} Y_0 \Delta x_{1/2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \quad (2)$$

Manuscris predat redacției la data de 25 octombrie 1978.

* Student anul V Facultatea de tehnologie chimică : Asistent chimist dr. Catedra de chimie analitică.

Se poate spune că metoda normării înălțimilor se poate aplica în cazul picurilor simetrice atunci când $\Delta x_{1/2}$ sînt aceleași pe cînd metoda triunghiului nu este afectată de erori dacă acesta este ales corect.

Există cazuri cînd picurile sînt foarte largi (așa cum se întîmplă de obicei, spre sfîrșitul unei separări) care sînt descrise de o funcție Cauchy :

$$Y_c = \frac{Y_0}{1 + \left[\frac{2(x - x_0)}{\Delta x_{1/2}} \right]^2} \quad (3)$$

Reprezentarea sa grafică pentru cîteva valori ale semilățimii este dată în fig. 1. Aria calculată cu (3) devine :

$$A = \frac{\pi}{2} Y_0 \Delta x_{1/2} \quad (4)$$

Există cazuri în care funcția Gauss obținută cu x_0 , Y_0 și $\Delta x_{1/2}$ experimentală nu se suprapune peste cea experimentală, curba teoretică fiind mai largă la bază decît cea experimentală așa cum reiese din figura 2.

În acest caz funcția cea mai bună care se poate lua este :

$$Y = Y_0 \exp \left\{ -2 \ln 2 \left[\left(\frac{x - x_0}{\Delta x_{1/2}} \right)^2 + 4 \left(\frac{x - x_0}{\Delta x_{1/2}} \right)^4 \right] \right\} \quad (5)$$

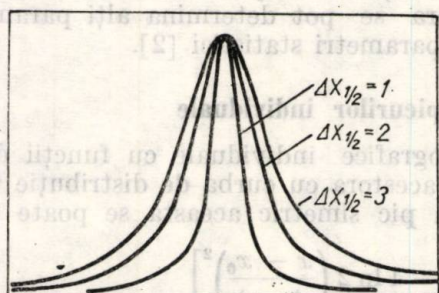


Fig. 1

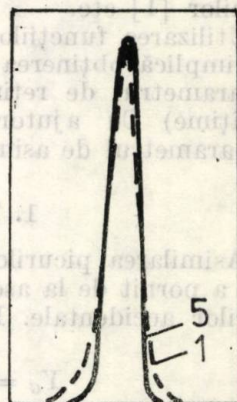


Fig. 2

Aria se poate determina utilizînd o metodă de integrare numerică. Rezultatul unei astfel de integrări (realizate pe calculator) conduce la expresia :

$$A = Y_0 \cdot \Delta x_{1/2} \cdot 0,4933764 \quad (5')$$

O altă cale este aflarea optimului lui $\Delta x_{1/2}$, prin metoda celor mai mici pătrate. Aplicate acestei funcții Gauss simetrice Y_G se obține :

$$\Delta x_{1/2} = \left(\frac{4 \ln 2 \sum_i (x_i - x_0)^4}{\sum_i (x_i - x_0)^2 \ln \frac{Y_0}{Y_i}} \right)^{1/2} \quad (6)$$

unde seturile $\{x_i, Y_i\}$ reprezintă valori experimentale ale picului. Este aplicabilă relația (6) ieșirii semnalului în formă digitală.

De multe ori curba experimentală este mai largă la bază decît una Gauss dar mai strîmtă decît una Cauchy, trecînd însă prin cele trei puncte importante, punctul de maxim și punctele de semilățime. În acest caz picul este ajustat de o combinație lineară de aceste două funcții [3];

$$Y = \lambda Y_G + (1 - \lambda) Y_C \quad (7)$$

Funcția (7) introduce un nou parametru, λ , care arată ponderile în care intervin aceste funcții în aproximarea picului experimental. Astfel, pentru $\lambda = 1$, funcția Y se identifică cu Y_G iar pentru $\lambda = 0$ se obține chiar Y_C . Pentru exemplificare, reprezentarea grafică a unei funcții (7) pentru diferite valori ale lui λ ($\Delta x_{1/2} = 1,0$ cm și $Y_0 = 7,0$ cm) este dată în fig. 3. λ se poate determina ușor fie dintr-o singură citire pe pic (în afara celor trei puncte de maxim și semilățime) rezolvînd o ecuație de gradul I în λ , derivată din (7):

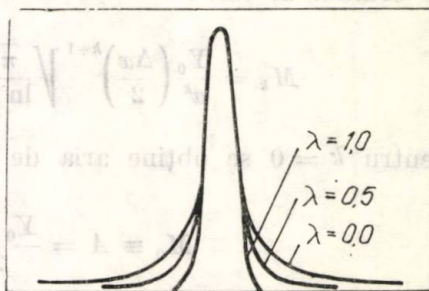


Fig. 3

$$Y_i = \lambda Y_{G,i} + (1 - \lambda) Y_{C,i} \quad (8)$$

unde Y_i reprezintă valoarea experimentală iar $Y_{G,i}$ și $Y_{C,i}$ se calculează din funcțiile analitice construite cu $\{x_0, Y_0, \Delta x_{1/2}\}$ experimental în punctul x_i . λ se mai poate determina și prin metoda celor mai mici pătrate, atunci cînd precizia măsurărilor este înaltă (digital), obținîndu-se :

$$\lambda = \frac{\sum_i (Y_i - Y_{C,i}) (Y_{G,i} - Y_{C,i})}{\sum_i (Y_{G,i} - Y_{C,i})^2} \quad (9)$$

De cele mai multe ori, însă, picurile experimentale sînt asimetrice. Relațiile de la tratarea picurilor simetrice nu mai sînt valabile și celor asimetrice.

Fraser și Suzuki [4] au propus pentru aceste picuri o funcție Gauss modificată, prin înlocuirea termenului $\frac{2(x - x_0)}{\Delta x_{1/2}}$ din funcția (1) cu

unul nou $\frac{1}{a} \ln \left(1 + 2a \frac{x - x_0}{\Delta x} \right)$ astfel încît vom obține :

$$Y_a = Y_0 \exp \left\{ - \left[\frac{1}{a} \ln \left(1 + 2a \frac{x - x_0}{\Delta x} \right) \right]^2 \cdot \ln 2 \right\} \quad (10)$$

Parametrul a introdus reprezintă parametrul de asimetrie și se deduce din expresia (10) punind condiția ca Y_a să fie $\frac{1}{2} Y_0$ în punctele de semilățime x_s și x_d (fig. 4) și ținând cont de relația $x_s < x_0 < x_d$, se obține :

$$a = \ln \frac{x_d - x_0}{x_0 - x_s} \quad (11)$$

Δx depinde de semilățimea $\Delta x_{1/2}$ după următoarea formulă :

$$\Delta x = \frac{a \Delta x_{1/2}}{\sinh a} \quad (12)$$

Caracterizarea unei astfel de funcții se face cu ajutorul momentelor statistice. În acest caz expresia momentului statistic generalizat, de ordinul k , este :

$$M_k = \frac{Y_0}{a^k} \left(\frac{\Delta x}{2} \right)^{k+1} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \sum_{i=0}^k (-1)^i \exp \frac{a^2(k-i+1)^2}{4 \ln 2} \quad (13)$$

Pentru $k = 0$ se obține aria de sub curbă :

$$M_0 \equiv A = \frac{Y_0 \Delta x}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \exp \frac{a^2}{4 \ln 2} \quad (13')$$

Reprezentarea grafică a funcției Gauss asimetrice, pentru diferite valori ale lui a , este dată în fig. 5.

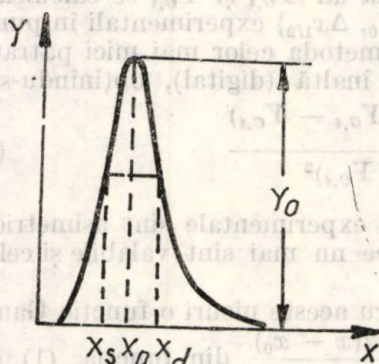


Fig. 4

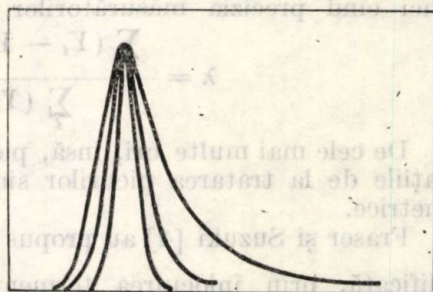


Fig. 5

Funcția Y_a este definită pentru $x \geq x_0 - \frac{\Delta x}{2a}$, iar pentru $a \rightarrow 0$, $Y_a \rightarrow Y_G$.

Se poate întâmpla ca un pic asimetric să provină din două picuri simetrice Gauss (Bigauss), adică pînă la punctul de maxim să aparțină unui pic simetric Y_1 , iar după punctul de maxim altuia Y_2 (fig. 6).

Aria se calculează după relația :

$$A = \int_{-\infty}^{x_0} Y_1 dx + \int_{x_0}^{+\infty} Y_2 dx = \frac{1}{4} Y_0 \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} (\Delta x_{1/2,1} + \Delta x_{1/2,2}) \quad (14)$$

2. Tratarea picurilor unite

Determinarea curbelor care au generat un set de picuri unite este destul de dificilă încît se preferă îmbunătățirea condițiilor experimentale pentru favorizarea separării totale a picurilor componente (fig. 7).

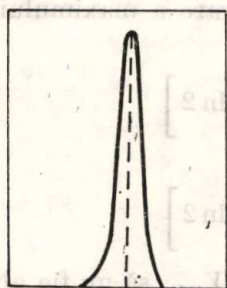


Fig. 6

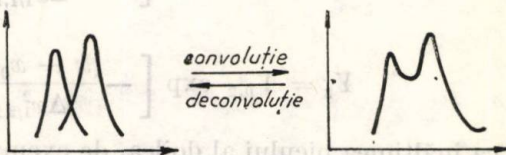


Fig. 7

Atunci cînd condițiile experimentale nu ne permit separarea se utilizează metode aproximative de determinare a curbelor componente, cea mai utilizată fiind metoda celor mai mici patrate [5].

Problema cea mai dificilă pe care o ridică această metodă este alegerea funcției fiecărei curbe componente. De cele mai multe ori, însă, se ia o funcție Gauss simetrică, simplificînd foarte mult calculele în felul acesta. Deci putem spune că nici metoda deconvoluției nu este o metodă exactă ci una aproximativă, atîta timp cît funcția este prestabilită și nu căutată. Prin încercări repetate se poate ajunge în final și la cunoașterea funcției.

În figurile 8 și 9 s-au simulat picuri nerezolvate utilizînd funcții Gauss simetrice. De aici se pot trage cîteva concluzii importante :

— există cazuri în care poziția x_0 și maximurile picurilor majore Y_0 care se intersectează cu picuri de parametri reduși nu sînt afectate în curba convolută ;

— maximurile picurilor mici sînt modificate atît ca poziție cît și ca valoare.

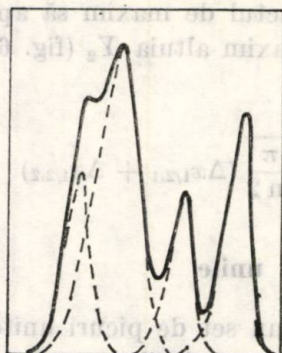


Fig. 8

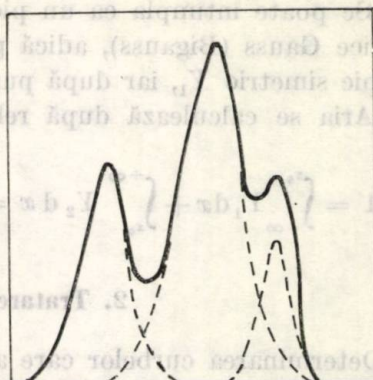


Fig. 9

S-ar putea stabili, astfel, condiția de nealterare a maximului unui pic de un altul (v. și fig. 10).

$$Y_1 = Y_{0,1} \exp \left[-\frac{(x - x_{0,1})^2}{\Delta x_{1/1,1}^2} 4 \ln 2 \right] \quad (15)$$

$$Y_2 = Y_{0,2} \exp \left[-\frac{(x - x_{0,2})^2}{\Delta x_{1/2,2}^2} 4 \ln 2 \right]$$

Pentru ca înălțimea picului al doilea, de exemplu, $Y_{0,2}$, să nu fie alterată în curba convolută, înseamnă că valoarea funcției Y_1 în $x_{0,2}$ să fie mai mică decât o valoare ε , factor de toleranță :

$$Y_1(x_{0,2}) \leq \varepsilon \quad (16)$$

Din (16) se deduce condiția pe care trebuie să o îndeplinească semilățimea primului pic :

$$\Delta x_{1/2,1} \leq \frac{x_{0,2} - x_{0,1}}{\left(\ln \frac{Y_{0,1}}{\varepsilon} \right)^{1/2} \sqrt{4 \ln 2}} \quad (17)$$

Semnificația lui ε este eroarea absolută făcută la citirea unei anumite valori Y_i . În cazul în care reprezentarea se face pe hîrtie milimetrică, ε poate fi luat între 0,1–0,25 mm iar pentru o ieșire digitală a valorilor, acesta se poate lua mult mai mic.

Dacă se respectă condiția (17) atunci parametrul picului major Y_0 și x_0 se citesc direct de pe cromatogramă. $\Delta x_{1/2}$ se determină cu ajutorul unei citiri în apropierea punctului de maxim, $\{x_1, Y_1\}$ cînd se obține :

$$\Delta x_{1/2} = \pm \frac{2(x_1 - x_0) \ln 2}{\ln Y_0 - \ln Y_1} \quad (18)$$

Semnul „+” corespunzînd la $x_1 > x_0$, iar „-” la $x_1 < x_0$.

Teoretic, metoda deconvoluției este mult mai exactă decât vechea metodă, de coborîre a unei perpendiculare din punctul de minim la linia de bază.

Această metodă reprezentată în fig. 11, se pretează picurilor de arii egale sau foarte apropiate.

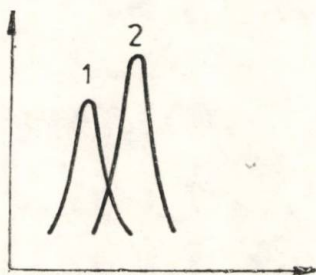


Fig. 10

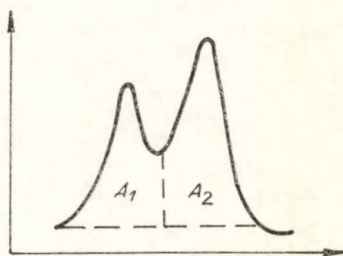


Fig. 11

Se poate spune că utilizarea deconvoluției permite o mărire a selectivității metodei cromatografice putînd da aceleași rezultate ca și în cazul în care am fi folosit în acest scop o tehnică experimentală mai bună.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu, S. Gogan, T. Hodișan, *Cromatografia de lichide*, 1974.
2. R. F. Rusch, J. P. Lelieur, *Anal. Chem.* 45, p. 1541, 1973.
3. J. Pitla, R. N. Jones, *Canadian Journal of Chem.*, 44, p. 3032, 1966.
4. R. D. B. Fraser, E. Susuki, *Anal. Chem.* 41, p. 37, 1969.
5. R. D. B. Fraser, E. Susuki, *Anal. Chem.* 38, p. 1770, 1966.

The Study of the Characterization of the Chromatographic Peaks by Means of the Analytic Functions

This paper presents comparatively the main methods of mathematical processing of the chromatographic peaks, using new elements concerning some methods of surface calculation. Also, the criteria for choosing the best processing method, as a function of the characteristics of the different peaks, are indicated, these procedures being adjustable for the programming of some systems of automatic data processing, too.

Teoretic, metoda deconvoluției este mult mai exactă decât vedea metoda, de coborâre a unei perpendiculare din punctul de minim la linia de bază.

Această metodă reprezentată în fig. 11, se preferă purtător de apă care sunt foarte apropiate.

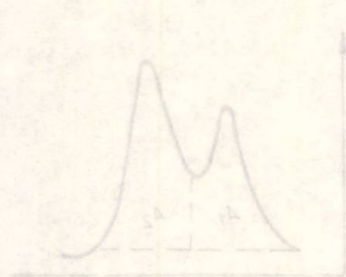


Fig. 11

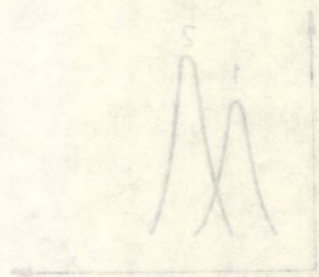


Fig. 10

Se poate spune că utilizarea deconvoluției permite o mărire a selectivității metodei cromatografice fiind la aceeași rezoluție ca și în cazul în care s-a folosit în acest scop o tehnică experimentală mai bună.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Băntanu, S. Gogan, T. Robescu, *Cromatografia de lichide*, 1974.
2. R. F. Evers, J. P. Kellum, *Anal. Chem.* 43, p. 1041, 1973.
3. J. P. Kellum, R. F. Evers, *Canadian Journal of Chem.* 44, p. 3032, 1966.
4. J. P. Kellum, R. F. Evers, *Anal. Chem.* 41, p. 35, 1969.
5. R. D. B. Fraser, R. Szwarc, *Anal. Chem.* 38, p. 1770, 1966.

The Study of the Characterization of the Chromatographic Peaks by Means of the Analysis Functions

This paper presents comparatively the main methods of mathematical processing of the chromatographic peaks, using new elements concerning some methods of surface calculation. Also, the criteria for choosing the best processing method, as a function of the characteristics of the different peaks, are indicated. These procedures being adaptable for the programming of some systems of automatic data processing.

INGINERIE CHIMICĂ

C.Z.; 541.123

ECHILIBRUL LICHID-SOLID. III. IDENTIFICAREA ȘI ANALIZA FAZELOR SOLIDE

L. FILIPESCU, MIOARA FILIPESCU, MIHAELA CEAUȘESCU, E. PINCOVSCI*

În lucrare sînt analizate principalele metode de identificare și analiză a fazelor solide, cum sînt metoda transformării zero, metoda trasorilor, metoda analitică, metoda rezidului umed, metoda lichidometrică, metoda izopiestică. Se face o apreciere critică a metodelor prezentate, arătîndu-se avantajele și limitele acestora.

În orice tip de sistem solid-lichid datele de echilibru sînt semnificative numai cu condiția ca în orice punct al sistemului faza solidă în echilibru cu soluția saturată să fie cunoscută și complet caracterizată. Stabilitatea fazei solide depinde atît de temperatură și presiune, cît și de compoziția soluției din care cristalizează, și din această cauză nu totdeauna este posibilă izolarea ei prin filtrare sau centrifugare. Pe de altă parte soluția saturată nu poate fi îndepărtată total din faza cristalină decît rareori și deci analiza chimică a cristalelor umede este neconcludentă.

Rezultă că, pentru identificarea și analiza fazelor solide, studiul echilibrului lichid-solid trebuie să se bazeze pe metode specifice care să nu necesite izolarea fazei solide în stare pură. Alegerea unei astfel de metode depinde nu numai de numărul componentilor sistemului ei și de natura fazelor solide posibile.

Numărul sistemelor în care fazele solide sînt componentii puri este relativ redus. În majoritatea sistemelor apoase de săruri minerale este posibilă formarea compușilor binari, ternari, cuaternari sau a cristalelor lor mixte hidratate sau nehidratate. Perelman [1] arată că în anumite limite, diferențele unor proprietăți ale componentilor, ca de exemplu: raza ionilor, potențialul de ionizare, temperatura de topire, căldura de formare sau energia de rețea, sînt o măsură a probabilității formării fazelor solide complexe. Această probabilitate este cu atît mai mare cu cît numărul componentilor sistemului crește. Este evident că în sisteme multi-componente identificarea fazelor solide complexe este mai dificilă și deci obținerea unor rezultate concludente implică în mod inevitabil testarea lor prin mai multe metode specifice.

Manuscris predat redacției la data de 25 aprilie 1978.

* Șef lucrări ing.; șef lucrări ing.; Asistent ing.; Prof. dr. ing. Catedra de tehnologie anorganică.

1. Metoda transformării zero

În soluția saturată se adaugă o cantitate suplimentară din faza solidă presupusă a fi în echilibru cu faza lichidă. Dacă cele două faze sînt identice, compoziția fazei lichide rămîne constantă. Păstrarea compoziției constante poate fi testată prin măsurători de conductivitate [2], densitate, tensiune de vapori [3] sau orice altă proprietate sensibilă la modificări foarte mici ale compoziției. Aplicată succesiv în condițiile utilizării unor substanțe foarte pure, metoda poate fi extinsă și pentru testarea amestecurilor de faze solide în sisteme lichid-solid multicomponente. Aplicabilitatea metodei este limitată de sensibilitatea testului de compoziție constantă a fazei lichide și de apariția cristalelor mixte în sistem.

2. Metoda izolării fazei solide

Atunci cînd faza solidă poate fi izolată și tratată în vederea eliminării complete a soluției mume fără să se descompună [4—8], identificarea ei este simplă și se efectuează prin metode nespecifice în studiul echilibrului lichid-solid: analiza difractometrică [9—16], analiza microscopică [12, 13, 17—22], analiza termică diferențială [12, 13, 14, 23, 24], cromatografie [8], spectroscopie IR [12, 13, 20, 23, 25, 26] sau determinarea diferitelor proprietăți optice [27].

Pregătirea fazei solide pentru analiză implică tehnici speciale verificate pentru fiecare caz în parte, în scopul evitării descompunerii, hidrolizei sau modificării gradului de hidratare. Se recomandă spălarea mai întîi cu un solvent nemiscibil cu apa pentru eliminarea fazei lichide și apoi spălarea rapidă cu acetonă sau alcool și uscarea pe filtru la temperatura camerei. Acidularea [17] sau alcalinizarea solventului [7] utilizat la spălarea sau mărirea fluidității suspensiei este practică în scopul evitării hidrolizei fazei solide.

Identitatea fazei izolate și prelucrate pentru eliminarea fazei lichide de faza solidă în echilibru cu soluția saturată poate fi verificată prin metoda transformării zero.

În principiu metoda poate fi aplicată pentru sisteme cu orice număr de componenți cu excepția acelor sisteme în care fazele solide sînt cristale mixte sau amestecuri de cristale mixte.

3. Metoda trasorilor

Dacă în sistemul lichid-solid analizat se introduce un nou component într-o cantitate suficient de mică pentru a nu influența echilibrul și acest component nu se distribuie între fazele sistemului, ci rămîne total în faza lichidă, atunci concentrația sa în faza sau amestecul de faze solide umede (rezidiul umed) este o măsură a cantității de soluție saturată înglobată [28—30].

Notînd cu u , u' și u'' concentrațiile microcomponentului în faza solidă, în faza lichidă și respectiv în rezidul umed și cu x'/x raportul dintre faza lichidă și faza solidă pură în rezidul umed, bilanțul microcomponentului poate fi scris sub forma:

$$u = u'' + \frac{x'}{x}(u'' - u') \quad (\text{III.1})$$

Punînd condiția :

$$u = 0 \quad (III.2)$$

se obține :

$$\frac{x'}{x} = \frac{u''}{u' - u''} \quad (III.3)$$

În mod similar se pot scrie ecuațiile de bilanț pentru fiecare component a_i al sistemului :

$$a_i x = a_i''(x + x') - a_i' x' \quad (III.4)$$

în care :

a_i — concentrația componentului a_i în fază solidă pură

a_i' — concentrația componentului a_i în faza lichidă

a_i'' — concentrația componentului a_i în reziduiul umed.

Se obțin astfel relații de tipul :

$$a_i = a_i'' + \frac{x'}{x}(a_i'' - a_i') \quad (III.5)$$

care permit calculul concentrației fiecărui component a_i în faza solidă pură funcție de concentrația componentului a_i în faza lichidă și în reziduiul umed și de raportul x'/x determinat din relația (III.3).

Metoda poate fi aplicată la sisteme cu orice număr de componente și cu faze solide complexe, avînd avantajul eliminării extrapolărilor grafice sau analitice. Aplicabilitatea metodei este însă limitată de posibilitățile reduse de a găsi un component minor care să poată fi analizat cu precizie foarte mare la concentrații foarte mici și care să nu se adsoarbă pe suprafața fazei solide.

Cohen-Adad [31] a mărit precizia metodei utilizînd un microcomponent radioactiv decelabil cu precizie foarte mare la concentrații extrem de reduse. Metoda traserului radioactiv, aplicată în forma cea mai simplă, permite identificarea hidraților și a compușilor cu curbe de solubilitate foarte scurte în sisteme complexe precum și stabilirea precisă a compoziției cristalelor mixte indiferent de complexitatea sistemului [32].

Principalul dezavantaj al metodei rămîne și în acest caz adsorbția traserului pe suprafața fazei solide. De asemenea măsurarea activității specifice ale cuplurilor soluție saturată-complex și soluție saturată-rezidui umed este lungă și laborioasă [33].

4. Metoda analizei chimice directe

O probă de suspensie și o probă de soluție saturată se analizează pe cale chimică prin metode obișnuite pentru componenții sistemului dat. Compoziția celor două probe se exprimă într-un mod oarecare, de exemplu, pentru un sistem ternar $AX - BX - H_2O$ în moli sare la 1000

moli apă. Dacă sarea BX formează un cristalohidrat $BX \cdot zH_2O$ de compoziție necunoscută bilanțul de materiale pentru proba de suspensie luată în lucru este :

$$wH_2O + aAX + bBX = \frac{x}{1000 + m + n} (1000 H_2O + mAX + nBX) + yBX \cdot zH_2O \quad (III.6)$$

în care :

m, n — concentrațiile sărurilor AX și BX în faza lichidă, moli/1000 moli H_2O

x, y — cantitățile (în moli) din cele două faze în proba de suspensie conținând în total $(w + a + b)$ moli.

Bilanțurile parțiale ale componentilor :

$$w = \frac{1000 x}{1000 + m + n} + y \cdot z; \quad a = \frac{x \cdot m}{1000 + m + n}; \quad b = \frac{x \cdot n}{1000 + m + n} + y \quad (III.7)$$

permit calculul cantităților din cele două faze și gradul de hidratare a sării BX :

$$x = \frac{a(1000 + m + n)}{m}; \quad y = b - \frac{an}{m}; \quad z = \frac{wm - 1000 a}{bm - an} \quad (III.8)$$

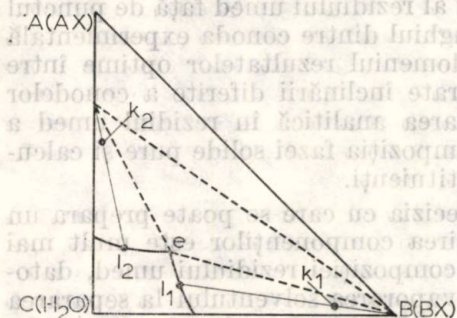
Metoda este limitată la sisteme relativ simple în care componentii pot fi analizați chimic cu precizie foarte mare. În sisteme complexe în care apar compuși ternari, cuaternari sau cristale mixte calculul coeficienților stoechiometrici prin încercări devine laborios și imprecis [3, 34].

5. Metoda rezidului umed

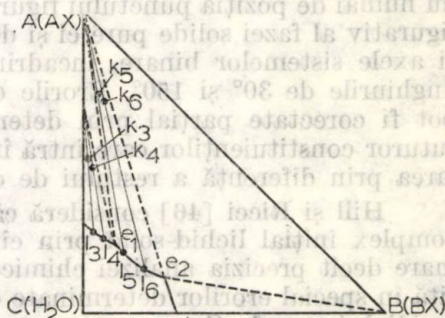
Metoda rezidului umed utilizată de Schreinemakers [35, 36] în studiul sistemelor ternare permite identificarea fazei solide în echilibru cu soluția, fără izolarea acesteia în stare pură [7, 37—42]. În principiu metoda se bazează pe analiza fazei lichide și a fazei solide umede după o filtrare sau decantare sumară sau prelevată direct sub forma unei suspensii îngroșate. Faza solidă umedă (K_1) este un complex soluție saturată-cristale solut și deci punctul ei figurativ se găsește situat între punctul figurativ al fazei lichide (l_1) și cel al fazei solide pure (s_1). Cunoscând două puncte figurative, al fazei lichide și al fazei solide umede, rezultă că punctul figurativ al fazei solide pure se găsește situat pe prelungirea liniei care unește cele două puncte cunoscute.

În figura III.1 sînt prezentate cîteva exemple ilustrînd modul în care compoziția fazei solide se găsește prin extrapolare grafică. Dacă faza solidă este o sare anhidră (figura III.1, conoda l_1K_1) sau o sare hidratată (figura III.1, conoda l_2K_2) extrapolarea compoziției fazei solide necesită o singură determinare experimentală deoarece punctul fazei

solide pure se găsește la intersecția conodei experimentale cu una din laturile care delimitează suprafața diagramei. Coexistența hidratului și a sării anhidre în echilibru cu soluția saturată (figura III.2) este un caz mai complicat care necesită extrapolarea compoziției fazelor solide

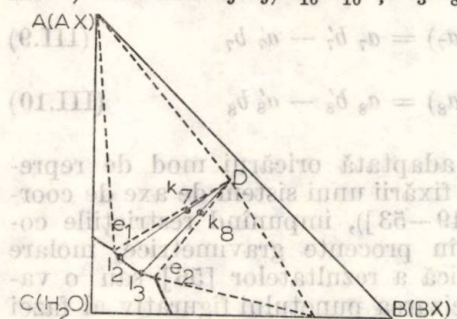


III.1. Extrapolarea compoziției fazei solide în sisteme ternare de tipul sare hidratată (AX) — sare anhidră (BX) — apă.

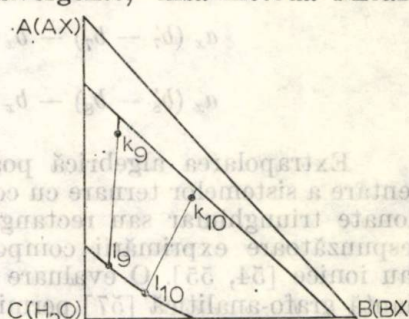


III.2. Extrapolarea compoziției fazei solide în sisteme ternare de tipul sare anhidră (AX) — sare hidratată (AX) — sare anhidră (BX) — apă.

cu ajutorul a cel puțin două conode experimentale convergente, respectiv l_3K_3 și l_4K_4 pentru sarea hidratată și l_5K_5 și l_6K_6 pentru sarea anhidră. Formarea unei sări duble (figura III.3) este marcată de convergența conodelor experimentale situate în cimpul de cristalizare al sării duble în punctul ei figurativ. D. Două conode, l_2K_7 și l_3K_8 , sînt suficiente pentru fixarea acestui punct, însă precizia se mărește odată cu creșterea numărului de conode experimentale. În cazul formării cristalelor mixte (figura III.4) conodele l_9K_9 , $l_{10}K_{10}$ și l_3K_8 sînt divergente, însă metoda fixează



III.3. Extrapolarea compoziției fazei solide în sisteme ternare de tipul sare anhidră (AX) — sare dublă D — sare hidratată (BX) — apă.



III.4. Extrapolarea compoziției fazei solide în sisteme ternare în care sărurile AX și BX formează cristale mixte hidratate.

numai compoziția salină a fazei solide. Gradul de hidratare al cristalelor mixte trebuie stabilit prin alte metode.

Precizia metodei este determinată atît de precizia metodelor de analiză a celor două faze cît și de poziția punctelor K_i în diagrama de echilibru. În figura III.1 se observă că extrapolarea este cu atît mai precisă

cu cît punctul figurativ al fazei solide umede K_i este mai apropiat de punctul figurativ al fazei solide pure, adică cu cît cantitatea de soluție mumea înglobată în rezidiul umed este mai mică [43].

Iurcenko și Diadin [44, 45] au arătat că eroarea absolută depinde nu numai de poziția punctului figurativ al rezidiului umed față de punctul figurativ al fazei solide pure ci și de unghiul dintre conoda experimentală și axele sistemelor binare, încadrînd domeniul rezultatelor optime între unghiurile de 30° și 150° . Erorile datorate înclinării diferite a conodelor pot fi corectate parțial prin determinarea analitică în rezidiul umed a tuturor constituienților care intră în compoziția fazei solide pure și calcularea prin diferență a restului de constituienți.

Hill și Ricci [46] consideră că precizia cu care se poate prepara un complex inițial lichid-solid prin cîntărirea componentilor este mult mai mare decît precizia analizei chimice a compoziției rezidiului umed, datorită în special erorilor determinate de evaporarea solventului la separarea rezidiului umed. Ca urmare, este de preferat extrapolarea compoziției fazei solide pure prin punctele figurative ale fazei lichide și complexului inițial. În această variantă metoda rezidiului umed este recomandată determinărilor la temperatură ridicată sau sub presiune în condițiile în care faza solidă formată se descompune în momentul separării de faza lichidă [39, 47, 48].

Atunci cînd metodele chimice de analiză sînt foarte precise extrapolarea grafică este înlocuită cu extrapolarea algebrică [46]. Astfel, cunoscînd concentrațiile sărurilor AX și BX în soluțiile l_2 (a_7 , b_7) și l_3 (a_8 , b_8) și în complexii K_7 (a'_7 și b'_7) și K_8 (a'_8 și b'_8) și punînd condiția ca dreptele $l_2 K_7$ și $l_3 K_8$ să treacă prin punctul $D(a_x, b_x)$ se obțin două ecuații cu două necunoscute a_x și b_x , concentrațiile sărurilor AX și BX în sarea dublă (figura III.3).

$$a_x (b'_7 - b_7) - b_x (a'_7 - a_7) = a_7 b'_7 - a'_7 b_7 \quad (\text{III.9})$$

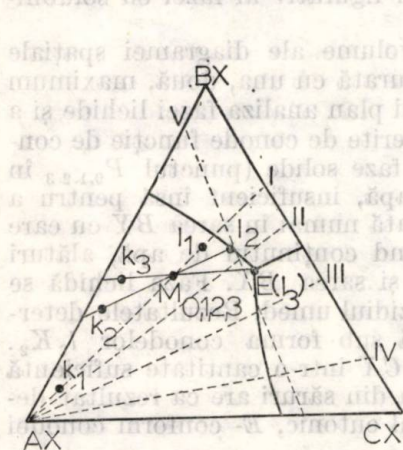
$$a_x (b'_8 - b_8) - b_x (a'_8 - a_8) = a_8 b'_8 - a'_8 b_8 \quad (\text{III.10})$$

Extrapolarea algebrică poate fi adaptată oricărui mod de reprezentare a sistemelor ternare cu condiția fixării unui sistem de axe de coordonate triunghiular sau rectangular [49–53]), impunînd restricțiile corespunzătoare exprimării compoziției în procente gravimetrice, molare sau ionice [54, 55]. O evaluare statistică a rezultatelor [56] sau o variantă grafo-analitică [57] permite precizarea punctului figurativ al fazei solide pure în cazul în care metodele de analiză nu sînt satisfăcătoare din punctul de vedere al preciziei.

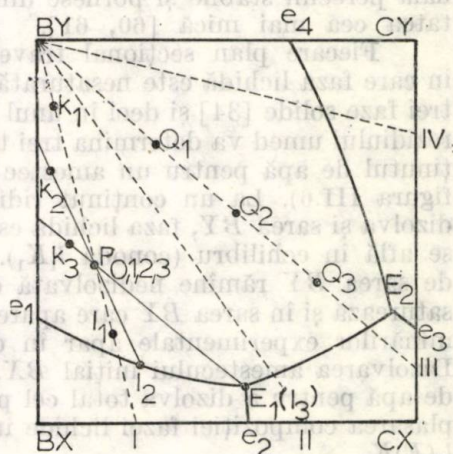
Trebuie menționat că extrapolarea algebrică a compoziției fazei solide este singura metodă aplicabilă atunci cînd în sistem se formează compuși nestoechiometrici [55].

Aplicarea metodei rezidiului umed la sisteme cu un număr de componenți mai mare decît trei implică o serie de restricții, izvorîte nu numai din mărirea numărului de faze solide în echilibru cu soluția ci și din utilizarea proiecțiilor sau secțiunilor diagramelor spațiale în locul reprezentării reale a sistemului.

Reducerea cantității de date experimentale necesare și interpretarea lor corectă este posibilă abordând studiul prin secționarea diagramelor specifice cu planuri în care raportul dintre doi sau mai mulți componenți rămâne constant [58]. În figurile III.5 și III.6 sînt prezentate în proiecție conică planurile de secționare ale izotermelor spațiale ale celor două tipuri de sisteme cuaternare [59, 60].



III.5. Extrapolarea compoziției fazei solide în sisteme cuaternare de tipul $AX-BX-CX-H_2O$.



III.6. Extrapolarea compoziției fazei solide în sisteme cuaternare reciproce de tipul $BX+CX \rightleftharpoons BY+CX$

În sistemul cuaternar format din apă și trei săruri cu ion comun (figura III.5) fiecare din planurile secționale I, II, III și IV traversează volumele soluțiilor nesaturate și ale soluțiilor saturate în echilibru cu una, două sau trei faze solide. Practic dintr-un amestec din sărurile AX , BX și CX , M_0 cu compoziție fixă situat în planul secțional I se pot prepara complexi care diferă între ei numai prin conținutul de apă, și care în proiecție conică apar în același punct figurativ M_0 al amestecului inițial de săruri [59]. Complexul M_1 a cărui conodă trece prin punctele l_1 și K_1 ale soluției și respectiv reziduiului umed este un sistem bifazic format din faza lichidă saturată numai în sarea AX și o singură fază solidă AX . Complexul M_2 (conoda l_2K_2) este un sistem trifazic format din faza lichidă l_2 și fazele solide AX și BX , iar complexul M_3 este un sistem trifazic în care faza lichidă cu compoziția euonică $E(l_3)$ se găsește în echilibru cu toate cele trei faze solide AX , BX și CX . Diferențierea între complexii M_2 și M_3 ale căror conode l_2K_2 și l_3K_3 au poziții similare în diagramă este posibilă numai pe cale experimentală prin testarea constantei compoziției fazei lichide la reducerea conținutului de apă în complexul M_3 . Funcție de complexitatea fazelor solide planurile secționale pot fi trasate și din virfurile BX și CX sau pe orice altă direcție (de exemplu planul secțional V).

Dacă în sistemul $AX-BX-CX-H_2O$ nu se formează săruri hidratate, diagrama III.5 este suficientă pentru extrapolarea compoziției fazelor solide. Atunci cînd una din fazele solide este un cristalohidrat diagrama III.5 trebuie corelată cu diagrama apei în vederea extrapolării corecte a gradului de hidratare al fazei solide [34]. Formarea sărurilor

duble, triple sau a cristalelor mixte implică identificarea și caracterizarea lor și prin alte metode nespecifice studiului echilibrului lichid-solid menționate la punctul 2.

În sistemul cuaternar reciproc (fig. III.6) planurile secționale optime ale diagramei trebuie trasate după determinarea prealabilă a „perechii stabile” a sistemului. Aceste planuri secționale traversează diagonala perechii stabile și pornesc din punctul figurativ al fazei cu solubilitatea cea mai mică [60, 61].

Fiecare plan secțional traversează volume ale diagramei spațiale în care faza lichidă este nesaturată sau saturată cu una, două, maximum trei faze solide [34] și deci în unul și același plan analiza fazei lichide și a reziduiului umed va determina trei tipuri diferite de conode funcție de conținutul de apă pentru un amestec dat de faze solide (punctul $P_{0.1.2.3}$ în figura III.6). La un conținut ridicat de apă, insuficient însă pentru a dizolva și sarea BY , faza lichidă este saturată numai în sarea BY cu care se află în echilibru (conoda l_1K_1). Reducând conținutul de apă, alături de sarea BY rămâne nedizolvată complet și sarea BX . Faza lichidă se saturează și în sarea BY care apare și în reziduiul umed. Rezultatele determinărilor experimentale apar în diagramă sub forma conodelor l_2K_2 . Dizolvarea amestecului inițial BX , BY și CX într-o cantitate suficientă de apă pentru a dizolva total cel puțin una din săruri are ca rezultat deplasarea compoziției fazei lichide în punctul eutonic, E - conform conodei $l_3(E)K_3$.

Ca și în cazul sistemului cuaternar $AX-BX-CX-H_2O$, corelarea datelor reprezentate în proiecția conică a izotermei spațiale cu cele din proiecția ortogonală a diagramei apei, cercetarea suplimentară a altor planuri secționare pentru evidențierea mai clară a fazelor solide complexe și analiza directă a fazelor solide prin metode nespecifice este obligatorie chiar și pentru cele mai simple tipuri de sisteme.

O analiză de regresie [56] permite mărirea preciziei datelor experimentale prin studierea mai multor amestecuri situate în același plan secțional (Q_1 , Q_2 , Q_3 în planul secțional III, figura III.6).

6. Metoda lichidometrică

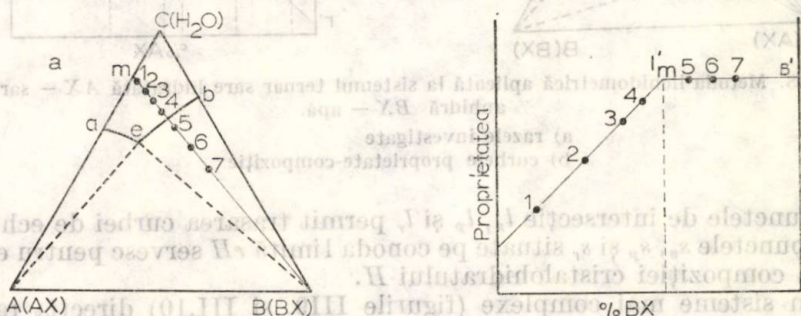
Proprietățile soluțiilor apoase de săruri minerale în condiții determinate de temperatură și presiune variază linear sau nelinear funcție de concentrația substanței dizolvate.

În sisteme binare trecerea din domeniul soluțiilor nesaturate în domeniul soluțiilor saturate cu o fază solidă este marcată de o inflexiune pe curba de variație a proprietății funcție de concentrație întrucât la atingerea saturației soluția are o compoziție fixă la temperatura dată și valoarea proprietății măsurate este constantă.

În sisteme ternare trecerea din zona soluțiilor nesaturate în zona amestecurilor bifazice sau trifazice corespunde deplasării punctului figurativ al sistemului prin unul sau mai multe cîmpuri de cristalizare. Ca urmare, pe curba proprietate-compoziție vor apare mai multe puncte de inflexiune și fiecare segment al curbei va reprezenta un anumit tip de echilibru. Trasînd o serie de raze care acoperă uniform cîmpul diagramei și măsurînd o proprietate pentru un număr suficient de complexi situați

pe fiecare rază se găsesc prin interpolare intersecțiile tuturor segmentelor curbei proprietate-compoziție și deci puncte figurative reprezentând faza lichidă în echilibru cu una sau două faze solide. Avansînd din direcția soluțiilor diluate, primele puncte de inflexiune sînt plasate pe curbele de solubilitate și reprezintă soluții saturate cu o singură fază solidă, iar următoarele puncte de inflexiune sînt plasate pe conodele limită ale cîmpurilor de cristalizare care trec prin punctele eutonice ale sistemului.

În figura III.7a raza mB traversează două cîmpuri ale diagramei: cîmpul soluțiilor nesaturate ($Caeb$) și cîmpul amestecurilor de sare BX și soluție de compoziție variabilă $be(Beb)$. Complexii situați în cîmpul soluțiilor nesaturate (1, 2, 3, 4) sînt soluții diluate a căror concentrație crește de la m la l_m . Deoarece raportul apă/sare BX rămîne constant, proprietatea măsurată variază linear între punctele m' și l'_m (figura III.7b)



III.7. Metoda lichidometrică aplicată la sistemul ternar sare anhidră AX - sare anhidră BX - apă;

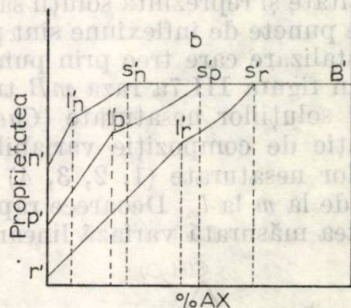
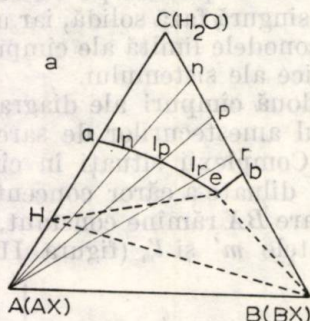
- a) raza investigată
- b) curba proprietate-compoziție

Complexii situați în cîmpul amestecului bifazic (5, 6, 7) prezintă ca particularitate definitorie compoziția constantă a soluției saturate l_m , adică proprietatea măsurată atinge o valoare limită determinată de poziția razei mB .

Punctul figurativ al soluției saturate l_m se obține prin intersectarea celor două segmente $m'l'_m$ și $l'_m B'$ (figura III.7b). Valoarea constantă a proprietății măsurate pe segmentul $l'_m B'$ este o dovadă concludentă că faza solidă BX este o sare anhidră.

În figura III.8a razele nA , pA și rA traversează cîmpul soluțiilor nesaturate ($Caeb$) cîmpul amestecurilor formate din hidratul HM al sării AX și soluția de compoziție variabilă ae (Hae), cîmpul amestecurilor formate din soluția de compoziție constantă e și sărurile H și BX (HeB) și cîmpul amestecurilor de faze solide H , AX și BX (HAB). Complexii situați în cîmpul soluțiilor nesaturate păstrează rapoarte apă/sare BX constante și proprietatea măsurată variază linear odată cu creșterea concentrației sării AX după segmentele $n'l'_n$, $p'l'_p$ și $r'l'_r$ (figura III.8b). Complexii situați în cîmpul cristalohidratului H sînt formați din soluții situate pe curba de solubilitate ae în echilibru cu faza solidă H . Deoarece nici raportul apă/ AX și nici raportul apă/ BX nu rămîn constante în faza lichidă la creșterea concentrației sării AX proprietatea măsurată variază nelinear după segmentele $l'_n s'_n$, $l'_p s'_p$ și respectiv $l'_r s'_r$. Complexii

situați în cimpul HeB sînt formați din faza lichidă e de compoziție constantă și fazele solide H și BX în diverse proporții. Ca urmare proprietatea măsurată capătă o valoare constantă (segmentul s'_nB') indiferent de raza pe care se fac determinările.

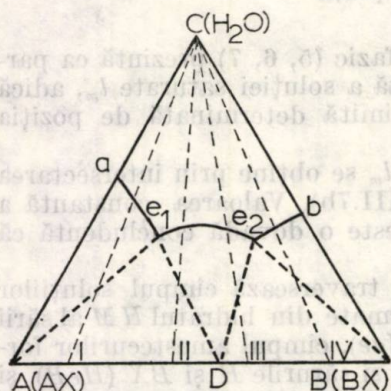


III.8. Metoda lichidometrică aplicată la sistemul ternar sare hidratată AX - sare anhidră BX - apă.

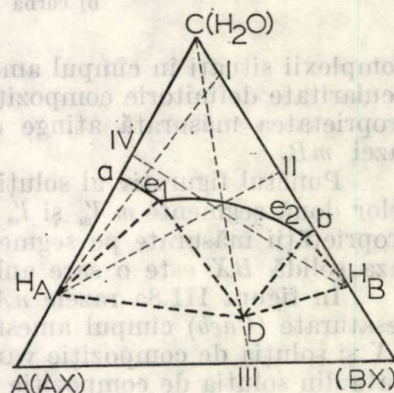
- a) razele investigate
b) curbele proprietate-compoziție

Punctele de intersecție l_n , l_p și l_r permit trasarea curbei de echilibru ae , iar punctele s_n , s_p și s_r , situate pe conoda limită eH servesc pentru extrapolarea compoziției cristalohidratului H .

În sisteme mai complexe (figurile III.9. și III.10) direcția razelor pe care se măsoară variația proprietății caracteristice se alege în modul cel mai convenabil pentru punerea în evidență a fazelor solide existente în sistem.



III.9. Metoda lichidometrică aplicată la sistemul ternar sare anhidră AX - sare dublă anhidră - sare hidratată BX - apă.



III.10. Metoda lichidometrică aplicată la sistemul ternar sare hidratată AX - sare dublă hidratată D - sare hidratată BX - apă.

Din cele prezentate mai sus reiese că metoda lichidometrică servește atât la extrapolarea compoziției fazei solide cît și la determinarea curbelor de solubilitate. În principiu, orice proprietate a fazei lichide poate fi luată în considerație ca bază de experimentare cu condiția ca sensibili-

tatea variației acestei proprietăți la modificarea compoziției să permită extrapolarea precisă a compoziției fazelor în echilibru.

Juravlev [62] a găsit că singura proprietate a soluției care corespunde scopului propus este indicele de refracție. Astfel metoda refractometrică a fost generalizată și aplicată cu rezultate satisfăcătoare în studiul a numeroase sisteme [63—66].

Ebert și Eysseltova [67, 68] au modificat metoda inițială [62] în sensul măsurării dinamice a indicelui de refracție. Varianta propusă constă în prepararea complexilor în domeniul soluțiilor nesaturate, evaporarea controlată a solventului în trepte și măsurarea indicelui de refracție după fiecare treaptă de evaporare.

Ambele variante presupun însă separarea fazei lichide de faza solidă întrucât măsurătorile refractometrice convenționale sînt perturbate de împrăștierea luminii de către particulele suspendate în faza lichidă. Acest inconvenient poate fi înlăturat utilizînd refractometrul lui Lecci și Mullin [69] prevăzut cu un sistem special de iluminare a prisme printr-un cablu confecționat din fibre optice.

7. Metoda izopiestică

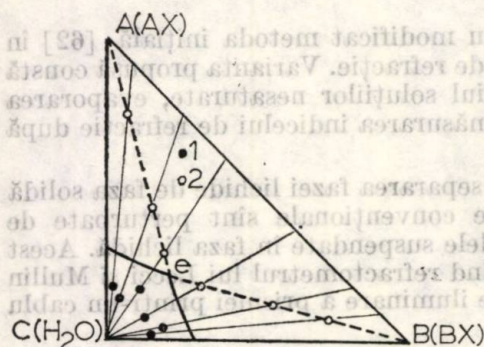
Metoda izopiestică de determinare a presiunii de vapori [70] se bazează principal pe faptul că două soluții conținînd electroliți nevolatili la temperatură constantă, perfect izolate de mediul extern, își modifică concentrațiile pînă cînd presiunile vaporilor de apă ale soluțiilor finale sînt egale. Dacă este cunoscută variația presiunii de vapori funcție de temperatură și concentrație pentru una din cele două soluții, atunci presiunea de vapori a celei de a doua poate fi determinată la orice temperatură cu același grad de precizie prin simple cîntăriri ale probelor după atingerea echilibrului izopiestic.

Kirghintev și Trușnicova [71] au adoptat metoda izopiestică pentru determinarea compoziției fazelor solide în sisteme ternare. Cu excepția sistemelor ternare în care se formează o serie continuă de cristale mixte, celelalte tipuri de sisteme reprezentate în figurile III.7a, III.8a, III.9 și III.10 prezintă unul sau mai multe cîmpuri în care faza lichidă în echilibru cu două faze solide are o compoziție constantă și deci activitatea apei în această soluție este constantă.

Dacă în soluțiile eutonice activitatea apei este minimă, Q_w^E atunci se poate observa foarte ușor că atingerea „echilibrului izopiestic” corespunde momentului în care faza lichidă are compoziția eutonică. În figura III.11 sînt trasate raze de evaporare pentru complexi situați în cîmpul soluțiilor nesaturate. Variînd raportul dintre componenții sistemului și alegînd ca sistem de referință chiar soluția eutonică în echilibru cu fazele solide corespunzătoare se poate acoperi întreaga arie a diagramei cu raze de „evaporare izopiestică” a căror puncte finale sînt situate pe conodele care leagă punctul figurativ al fazei solide de punctul eutonic. Cînuoscînd cantitatea de soluție inițială și cantitatea finală după atingerea echilibrului izopiestic se poate calcula compoziția punctelor finale și deci a conodei care dă prin extrapolare grafică compoziția fazei solide. Determinarea momentului atingerii „echilibrului izopiestic” se face prin cîntărirea succesivă a probei pînă la atingerea unei greutate constante.

Metoda este aplicabilă pentru o gamă largă de sisteme în care componenții au fie o solubilitate redusă, fie o solubilitate foarte mare [72, 73].

De asemenea metoda permite experimentarea în mediu inert în cazul sistemelor sensibile la acțiunea oxigenului [74] și necesită cantități foarte mici de reactivi [75].



III.11. Metoda izopiestică aplicată la sistemul ternar.

1. Sistem inițial
2. Sistem după atingerea echilibrului izopiestic

Timpul necesar atingerii echilibrului izopiestic este de ordinul zecilor de ore pentru soluții concentrate și de ordinul zilelor pentru soluții sub 0,1 molare [70].

Concluzii

Identificarea și analiza fazelor solide din sistemele complexe de săruri depinde de caracteristicile fizico-chimice ale sistemului studiat. Metodele uzuale de analiză (microscopie, difractometrie, analiză termică diferențială, etc.) nu pot fi aplicate decât atunci când faza solidă poate fi izolată relativ simplu, fără descompunere. În caz contrar sunt necesare metode specifice, cum sunt metoda trasorilor, metoda reziduiului umed, izopiestică, etc.

În cazul anumitor sisteme complexe în care apar concomitent săruri duble, cristalohidrați, săruri mixte, se recomandă compararea rezultatelor obținute prin mai multe metode.

BIBLIOGRAFIE

1. Perelman, F. M., Rev. Chim. Mineral. 7, 1970, p. 635.
2. Markov, B. F. Ukrain. Him. J. 23, 1957, p. 706.
3. D'Ans, J., Die Losungsgleichgewichte der System der Salze ozeanischer Ablagerungen, Berlin, 1933.
4. Friend, J. A. N., J. Chem. Soc. 1930, p. 1633.
5. Bayliss, N. S., Cole, A. R. H., Ewers, W. E. și Jones, N. K., J. Am. Chem. Soc. 62, 1974, p. 2033.
6. Feakes, F. J. Am. Chem. Soc. 74, 1952, p. 2360.
7. Baker, C. L., Jue, L. R. și Wills, J. H., J. Am. Chem. Soc. 72, 1950, p. 5369.
8. Golosciapov, M. V. și Martinenko, B. V., J. Neorg. Him., 21, 1976, p. 1357.
9. Platt, R. și Brunsholtz, G. Helv. Chim. Acta, 34, 1951, p. 693.
10. Frevel, L. K., Anal. Chem. 37, 1965, p. 471.
11. Hanewalt, J. D., Rinn, H. W. și Frevel, L. K., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10, 1938, p. 457.

12. *Protenko, P. I., Hustova, F. M., Protenko, G. I., Trufanov, V. N., Vedralinskaiam S., Venerovskata, L. N., și Kolomin, L. G.*, J. Neorg. Him. 22, 1977, p. 505.
13. *Ivleva, T. I., Protenko P. I., Berdinkova, V. A.*, J. Neorg. Him., 22, 1977, p. 520.
14. *Arhipov, S. M., Kasina, N. I. și Kuzina, V. A.*, J. Neorg. Him., 22, 1977, p. 1091.
15. *Mc Murdie, H. F.*, Adv. X-Ray Anal. 17, 1974, p. 20.
16. *Seyfarth, H. H.*, Freiberg Forschungsh. A 1975, A531, p. 265.
17. *Oglesby, N. E.*, J. Am. Chem. Soc. 51, 1929, p. 2352.
18. *Ralston, A. W., Hoerr, C. W. și Hoffman, E. J.*, J. Am. Chem. Soc. 64, 1942, p. 1516.
19. *Campbell, A. N., Kartzmark, E. M. și Lovering, E. G.*, Can. J. Chem. 36, 1958, p. 1511.
20. *Ciufurova, I. G., Petunina, N. I., Ivakin, A. A. și Glaztrin, M. P.*, J. Neorg. Him. 21, 1976, p. 252.
21. *Sulghina, M. I., Harciuk, O. S. și Tanteva, O. K.*, Izv. Sek. Fiz. Him. Analiz. Akad. Nauk SSSR, 26, 1955, p. 198.
22. *Kuhnert-Brandstaetter, M.*, Microscope (London), 16, 1968, p. 257.
23. *Karnauhov, A. S., Runov, I. I. și Osipova, Z. A.*, J. Neorg. Him. 22, 1977, p. 1112.
24. *Becker, E.*, Thermochemica Acta, 1, 1970, p. 335.
25. *Rza-Zade, P. F., și Gand, K. L.*, Azerb. Him. J. 1966, p. 256.
26. *Karibian, A. N.*, Arm. Him. J., 22, 1969, p. 303.
27. *Gibb, T. R. P.*, Optical Methods of Chemical Analysis, McGraw Hill, New York, 1952.
28. *Aumeras, M. și Ricci, A.*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1939, p. 849.
29. *Bodlander, G.*, Z. physik. Chem. 9, 1882, p. 732.
30. *Spranger, J. W. și Pearce, D. W.*, J. Phys. Chem. 44, 1940, p. 909.
31. *Cohen-Adad, R. și Ferlin, C. J.*, Bull. Soc. Chim. Fr., 1966, p. 2300.
32. *Cohen-Adad, R., Ferlin, C. J. și Ftangaard, A.*, Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, p. 71.
33. *Jordan, K. Z.*, Z. physik. Chem., 9, 1956, p. 187.
34. *Findlay, A.*, The phase rule, Dover, New York, 1951.
35. *Schreinemakers, F. A. H.*, Z. physik. Chem. 11, 1893, p. 76.
36. *Schreinemakers, F. A. H.*, Z. physik. Chem. 55, 1906, p. 73.
37. *Janecke, E.*, Z. physik. Chem. 59, 1907, p. 257.
38. *Hill, A. E. și Taylor, N. J.*, J. Am. Chem. Soc. 60, 1938, p. 1100.
39. *Henry, J. L. și King, G. B.*, J. Am. Chem. Soc., 72, 1950, p. 1283.
40. *Kohova, V. H. și Petrov, E. M.*, J. Fiz. Him., 33, 1959, p. 2372.
41. *Miheeva, V. I., Arhipov, S. M. și Prunțev, A. E.*, Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Himia, 1971, p. 2795.
42. *Vacum, S. I., Mirsaidov, U., Kost, M. E. și Dimova, T. N.*, Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Himia 1972, p. 2096.
43. *Weitz, K.*, Z. Anorg. Allg. Chem. 179, 1929, p. 193.
44. *Iurcenko, U. K. și Diadin, I. A.*, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, 3, 1975, p. 35.
45. *Iurcenko, V. K. și Diadin, I. A.*, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, 3, 1975, p. 35.
46. *Hill, A. E. și Ricci, J. E.*, J. Am. Chem. Soc., 53, 1931, p. 4305.
47. *Smith, N. O.*, J. Am. Chem. Soc. 64, 1942, p. 41.
48. *Hatterer, A. și Birke, A.*, Chim. Anal. (Paris) 52, 1970, p. 989.
49. *Schott, H.*, J. Chem. Eng. Data, 46, 1961, p. 384.
50. *Cruisde, D. R.*, J. Chem. Ed. 43, 1966, p. 30.
51. *Herie, E. L.*, J. Chem. Eng. Data, 7, 1962, p. 467.
52. *Herie, E. L.*, J. Chem. Ed. 40, 1962, p. 325.
53. *Schott, H.*, J. Pharm. Sci. 60, 1971, p. 160.
54. *Bornman, J. A.*, J. Chem. Ed. 43, 1966, p. 387.
55. *Cheesman, G. H. și Nunn, E. K.*, Austr. J. Chem. 17, 1964, p. 399.
56. *Filipescu, L. și Filipescu, M.*, Rev. Chimie (București) 28, 1977, p. 538.
57. *Herie, E. L.*, J. Chem. Ed. 35, 1958, p. 510.
58. *Matenko, I. I.*, J. Neorg. Him., 13, 1968, p. 1119.
59. *Scholle, S.*, Chem. Zvesti, 19, 1965, p. 521.
60. *Scholle, S.*, Chem. Zvesti, 21, 1967, p. 157.
61. *Filipescu, L. și Pincovski, E.*, Rev. Roum. Chim. 1971, p. 535.
62. *Juravlev, E. F. și Seveleva, A. D.*, J. Neorg. Him. 5, 1960, p. 2630.
63. *Juravlev, E. F., Iurkevici, R. V. și Raslazoca, N. A.*, Izv. V.U.Z. Him. Tehnol., 17, 1974, p. 1123.
64. *Jurkevici, R. V., Juravlev, E. F. și Raskazova, N. A.*, J. Neorg. Him. 21, 1976, p. 2234.
65. *Katamarov, V. L. și Juravlev, E. F.*, J. Neorg. Him. 21, 1976, p. 805.
66. *Boeva, M. K. și Juravlev, E. F.*, J. Neorg. Him. 22, 1977, p. 1112.
67. *Ebert, M. și Eysseltova, J.*, Chem. Zvesti, 25, 1971, p. 161.

68. Ebert, M. și Eysseltova, J. Coll. Czech. Chem. Commun. 36, 1971, p. 3879.
69. Lecchi, C. L. și Mullin, J. W., Chem. Ind. (London) 1968, p. 1517.
70. Robinson, R. A. și Stokes, R. H., Electrolytic solutions, Butterworths London, 1959.
71. Kirghinețev, A. N. și Trușnikova, L. N., J. Neorg. Him., 13, 1968, p. 1146.
72. Gordon, A. R., J. Amer. Chem. Soc. 65, 1943, p. 221.
73. Kirghinețev, A. N., și Luchianov, A. V., J. Fiz. Him. 37, 1963, p. 233.
74. Stokes, R. H., și Robinson, R. A., Trans. Faraday, Soc. 37, 1941, p. 419.
75. Morton, J. E., Campbell, A. D și Ma, T. S., Analyst, 78, 1953, p. 722.

Liquid-solid Equilibria. III. Identification and Analyse of Solid Phases

The specific methods for identification of solid phases in equilibrium with liquid phase as zero transformation, analytical, wet rezidue, liquidometrical, and isopiestic methods are reviewed. The advantages and limitation of all the methods are discussed.

C.Z.: 546.74.47;541.49

COMBINAȚII COMPLEXE HETERONUCLEARE ALE NICHELULUI ȘI ZINCULUI, CU HIDRAZINA CA LIGAND (III).

CRISTINA MANDRAVEL, MARIA BREZEANU, MELANIA GUȚUL*

Prezenta notă se ocupă cu sinteza și caracterizarea prin analiză chimică elementară și spectre I.R. a unor noi combinații complexe heteronucleare ale nichelului și zincului cu hidrazina drept ligand.

În cadrul unei teme mai generale privind sinteza și caracterizarea unor combinații complexe heteronucleare, conținând hidrazina ca ligand, în prezenta notă sunt prezentate rezultatele obținute în studiul sistemului $\text{NiSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—N}_2\text{H}_4$, pentru care au fost obținute combinațiile de formă $\text{Ni Zn (N}_2\text{H}_4)_{3(n+m)} (\text{SO}_4)_{2(n+m)}$ unde $n = 1, m = 1, 2, 3, 4$ și $m = 1, n = 1, 2, 3, 4$.

Aceste combinații au fost caracterizate prin analiză chimică elementară și spectre I.R.

Rezultate și discuții

Combinațiile complexe de tipul $\text{Ni Zn (N}_2\text{H}_4)_{3(n+m)} (\text{SO}_4)_{2(n+m)}$ unde $n = 1, m = 1, 2, 3, 4$ și $m = 1, n = 1, 2, 3, 4$ au fost obținute prin tratarea unor soluții apoase de sulfat de nichel și sulfat de zinc (în care componentele au fost luate în diferite rapoarte) cu o soluție apoasă de hidrazină 40 % sub agitare continuă până la $\text{pH} = 10$. În aceste condiții se separă substanțe de culoare violet, care se filtrează imediat.

Combinațiile complexe obținute sunt greu solubile în solvenți organici obișnuiți, dar solubile în hidrazina anhidră ca majoritatea combinațiilor complexe ce conțin hidrazina ca ligand.

Solubilitatea mică în apă și solvenți organici poate fi considerată ca indicând o structură de polimer pentru combinațiile sintetizate.

Aceste combinații sunt stabile în aer. Înregistrarea spectrelor I.R. imediat după obținere ca și după un interval de trei luni nu indică nici o modificare.

În scopul de a obține o serie de date referitoare la funcția hidrazinei și la modul de legare al anionului sulfat în aceste combinații au fost înregistrate (în aceleași condiții experimentale) spectrele I.R. ale combinației

Manuscris predat redacției la data de 6 mai 1978

* Conf. dr. Catedra de Chimie fizică; Prof. dr. doc.; Asistent Catedra Chimie și tehnologie anorganică.

$\text{NiZn}(\text{N}_2\text{H}_4)_6(\text{SO}_4)_2$ ca și ale combinațiilor $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3\text{SO}_4$ și $\text{NiZn}(\text{N}_2\text{H}_4)_4\text{Cl}_4$, bine studiate în literatură [1–6].

Spectrul I.R. înregistrat pentru combinația $\text{NiZn}(\text{N}_2\text{H}_4)_6(\text{SO}_4)_2$ (tab. 1) este cel mai complex din punct de vedere al numărului și forme benzilor observate, fapt care era de așteptat, deoarece în celula elementară sînt mai multe particule participante la mișcarea de vibrație.

Tabel 1

Spectrele I.R. ale combinațiilor $\text{NiZn}(\text{N}_2\text{H}_4)_4\text{Cl}_4$ (I), $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3\text{SO}_4$ (III) și $\text{NiZn}(\text{N}_2\text{H}_4)_6(\text{SO}_4)_2$ (IV) și atribuirile benzilor observate

$\nu_{\max}$ Atribuiri cm^{-1} I	$\nu_{\max}$ Atribuiri cm^{-1} II	$\nu_{\max}$ Atribuiri cm^{-1} III	$\nu_{\max}$ Atribuiri cm^{-1} IV
3290 i } 3273 i } $\nu_{\text{N-H}}$ 3160 i }	3450 i H_2O valențial	3260 i } 3180 i } $\nu_{\text{N-H}}$ 2650 s leg. de H puternice	3270 i } $\nu_{\text{N-H}}$ 3170 i } + 2650 s legături de H puternice
1620 i } δ_{HNNH} 1583 i }	1620 i H_2O deform.	1640 m 1420 m } $\delta(\text{HNNH})_w$ 1350 m }	1630, m, δ_{HNNH} , b. as. 1430 m } $\delta(\text{HNNH})_w$ 1340 m }
1352 m } $\delta(\text{HNNH})_w$ 1320 m }		1220 m $\delta(\text{HNNH})_z$	1220 i } $\delta(\text{HNNH})_z$ 1170 i } $\nu_3(\text{SO}_4)$ 1070 u, i, $\nu_3(\text{SO}_4)$ 980 m, b, as $\nu_{\text{N-N}}$, $\nu_1(\text{SO}_4)$
1178 i } $\delta(\text{HNNH})_z$	1105 i $\nu_3(\text{SO}_4)$	1105 i } $\nu_3(\text{SO}_4)$ 1080 i } $\nu_3(\text{SO}_4)$	
982 m $\nu(\text{N-N})$	— — — $\nu_1(\text{SO}_4)$ interzis	980 s $\nu(\text{N-N})$, $\nu_1(\text{SO}_4)$	
653 m } $\gamma(\text{NH}_2)$ 595 i }	790 m, b, H_2O coord. l as rock 630 i, b, $\nu_4(\text{SO}_4)$ l as	630 i $\nu_4(\text{SO}_4)$	690 u, f, s $\gamma(\text{NH}_2)$ 620 i $\nu_4(\text{SO}_4)$
409 m $\nu_{\text{M-N}}$	475 m, b, H_2O coord. l, as wag.	460 s $\nu_2(\text{SO}_4)$ + $\delta(\text{N-N})$	460 s $\nu_2(\text{SO}_4)$ + $\delta(\text{N-N})$

Legenda:

i = intensitate mare $A > 75\%$
m = intensitate medie $50\% < A < 70\%$
s = intensitate slabă $A < 40\%$
f = intensitate foarte slabă $A < 10\%$
u = umăr
b.as = bandă asimetrică
b.l. ds = bandă largă asimetrică

Considerarea naturii acestor particule poate explica și forma mult mai largă a benzilor spectrale, în special în domeniul vibrațiilor de valență $\nu_{\text{N-H}}$, datorat și interacției prin punți de hidrogen care se pot stabili între hidrazină și anionul sulfat.

Banda de absorbție care apare la 980 cm^{-1} în spectrul I.R. al combinației $\text{NiZn}(\text{N}_2\text{H}_4)_6(\text{SO}_4)_2$ este atribuită modului de vibrație $\nu_{\text{N-N}}$ în hidrazina bidentată [1, 3]. Deoarece în spectru nu apar alte benzi care

ar putea fi atribuite acestui mod de vibrație în intervalul $890-950\text{ cm}^{-1}$, se poate trage concluzia că toată hidrazina, prezentă în combinația considerată, funcționează ca ligand bidentat în punte, între doi atomi metalici.

Pentru a stabili funcția ionului sulfat (ligand sau ion necoordinat) în această combinație, pe baza frecvențelor prezente în spectru, se folosește diagrama de corelare între grupa punctuală T_d (caracteristică ionului liber) și grupele T_d perturbate, C_{3v} , C_{2v} , la care se poate reduce treptat simetria ionului sulfat în urma interacției cu rețeaua cristalină, sau la trecerea în stare coordnată.

Astfel din cele patru vibrații fundamentale ale ionului sulfat liber (T_d) numai $\nu_3[\delta(s-o)]$ și $\nu_4[\delta(o-s-o)]$ sînt I.R. active, ν_1 și ν_2 fiind active numai în spectrul Raman.

Dacă ionul se află într-o înconjurare T_d perturbată, în spectrul I.R. apare absorbția atribuită modului de vibrație ν_1 dar cu o intensitate foarte slabă.

În cazul simetriei C_{3v} , alături de această nouă caracteristică a tabloului spectral în I.R. intervine scindarea modurilor de vibrație ν_3 și ν_4 care au intensități mari și apariția absorbției datorată modului de vibrație ν_2 , de intensitate medie.

Pentru o simetrie C_{2v} în spectru este de așteptat să apară absorbții atribuite modurilor de vibrație ν_1 , ν_2 cu o intensitate medie și ridicarea totală a degenerării modurilor de vibrație ν_3 și ν_4 (apariția a trei benzi de absorbție).

În cazul combinației $\text{NiZn}(\text{N}_2\text{H}_4)_6(\text{SO}_4)_2$ nu se observă o scindare semnificativă a modului de vibrație ν_3 . Modul de vibrație ν_1 apare în același domeniu (982 cm^{-1}) în care apare și absorbția atribuită vibrației de valență ν_{N-N} , de intensitate medie.

Din compararea spectrelor I.R. înregistrate pentru combinațiile $\text{NiZn}(\text{N}_4\text{H}_4)_6(\text{SO}_4)_2$ și $\text{NiZn}(\text{N}_2\text{H}_4)_4\text{Cl}_4$ în domeniul în care absorbția este atribuită vibrației de valență ν_{N-N} se constată că pentru prima combinație banda considerată se caracterizează printr-o formă asimetrică. Acest lucru susține afirmația referitoare la suprapunerea absorbției atribuite modului de vibrație ν_1 și vibrației de valență ν_{N-N} .

Din cauză că nu se observă o scindare semnificativă în modul de vibrație ν_3 , considerăm că starea cea mai probabilă a ionului sulfat în combinația $\text{NiZn}(\text{N}_2\text{H}_4)_6(\text{SO}_4)_2$ corespunde simetriei T_d perturbate. În acest caz în domeniul $800-400\text{ cm}^{-1}$ unde absorbția este atribuită modului de vibrație ν_4 , ar trebui să observăm o singură vibrație intensă. Într-adevăr, banda de absorbție intensă situată la 620 cm^{-1} poate fi atribuită modului de vibrație ν_4 . Din figura 1, în care se redă spectrul combinației $\text{NiZn}(\text{N}_2\text{H}_4)_6(\text{SO}_4)_2$ în regiunea $400-700\text{ cm}^{-1}$, reies de asemenea și unele mici inadvertențe față de acest model (simetria T_d perturbată) și anume apariția unei benzi de intensitate slabă la 460 cm^{-1} și a unui număr foarte slab la 690 cm^{-1} . Aceste fapte reprezintă însă argumente insuficiente pentru a indica existența ionului sulfat coordinat ca ligand bidentat, corespunzător simetriei C_{2v} .

Pentru a explica originea acestor benzi este necesară comparația cu spectrul I.R. al combinațiilor $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3\text{SO}_4$ și $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (vezi tabel 1) în regiunea $800-400\text{ cm}^{-1}$. Astfel în spectrul combinației $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3\text{SO}_4$ apare de asemenea cu mică intensitate o bandă la 460 cm^{-1} datorată

probabil unei interacții între modul de deformare ν_{N-N} și modul de vibrație ν_2 al ionului sulfat [7].

În spectrul sulfatului de nichel heptahidratat (simetrie T_d) [2] benzile atribuite vibrațiilor de deformare ale apei coordonate, de intensitate medie, sînt situate la 790 cm^{-1} și 475 cm^{-1} . Aceste faptenepun să atribuim banda de intensitate slabă de la 460 cm^{-1} unei combinații a modului de deformare δ_{N-N} a modului de vibrație ν_2 a ionului sulfat, iar umărul de la 690 cm^{-1} unor vibrații de deformare γ_{NH_2} .

Aceste fapte ar fi în consens cu unele informații privind spectrele electronice și unele date magnetice asupra acestor combinații [8], astfel că se poate presupune un aranjament octaedric în jurul atomilor metalici de nichel și zinc.

Modelul propus ar corespunde unei structuri tridimensionale (fig. 2) (care dă seama și de solubilitatea redusă a acestor combinații).

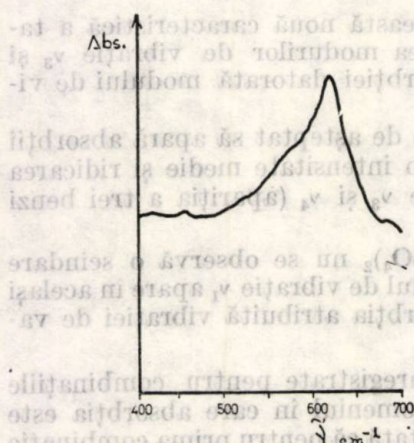


Fig. 1. Spectrul combinației $NiZn(N_2H_4)_6(SO_4)_2$ în regiunea $400-700\text{ cm}^{-1}$.

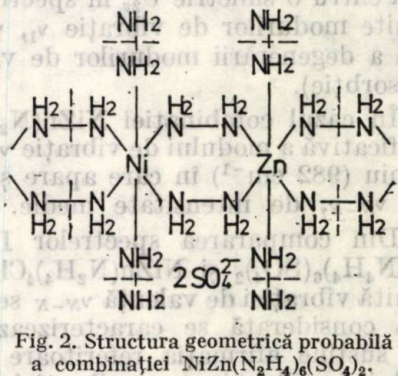


Fig. 2. Structura geometrică probabilă a combinației $NiZn(N_2H_4)_6(SO_4)_2$.

Partea experimentală

— Sinteza și analiza combinațiilor complexe.

Soluțiile obținute prin dizolvarea a 13,80; 10,35; 6,90; 3,45; 1,72; 0,98; 0,86 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ în apă, la care s-a adăugat 1 g ZnO dizolvat în minimum de acid sulfuric diluat, au fost tratate la rece, sub agitare continuă, cu o soluție de hidrazină 50% pînă la $pH = 10$. Substanțele de culoare roz-violet, care se separă, se filtrează și se spală cu apă, alcool etilic și eter etilic și se usucă și exicator pe clorură de calciu siccum.

În tabelul 2 sînt prezentate rezultatele analizei elementare-

Ionii de nichel, zinc și sulfat au fost dozați gravimetric sub formă de $Ni(DMG)_2$, $ZnNH_4PO_4$ și $BaSO_4$. [9]. Determinarea hidrazinei a fost efectuată prin titrare cu o soluție 0,025 m de iodat de potasiu în prezență de acid clorhidric concentrat [10].

— Spectrele I.R. au fost înregistrate cu un spectrofotometru Zeiss UR 20, în domeniul $4000-400\text{ cm}^{-1}$, folosind tehnica pastilării în bromură

Tabel 2

Rezultatele analizei elementare

Nr. crt.	Combinatia complexă	Ni %		Zn %		N ₂ H ₄ %		SO ₄ %	
		calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit
1	Ni ₄ Zn L ₁₅ (SO ₄) ₅	18,62	18,71	5,19	5,17	38,09	38,02	38,09	38,14
2	Ni ₃ Zn L ₁₂ (SO ₄) ₄	17,44	17,49	6,47	6,54	38,04	38,09	38,04	38,09
3	Ni ₂ Zn L ₉ (SO ₄) ₃	15,47	15,53	8,61	8,67	37,95	37,90	37,95	37,86
4	Ni Zn L ₆ (SO ₄) ₂	11,55	11,51	12,86	12,92	37,79	37,87	37,79	37,83
5	Ni Zn ₂ L ₉ (SO ₄) ₃	7,66	7,61	17,08	17,14	37,62	37,68	37,62	37,73
6	NiZn ₃ L ₁₂ (SO ₄) ₈	5,74	5,79	19,17	19,09	37,54	37,59	37,54	37,51
7	NiZn ₄ L ₁₅ (SO ₄) ₅	4,58	4,51	20,42	20,38	37,49	37,54	37,49	37,56

de potasiu. S-au folosit prismele KBr (400—700 cm⁻¹), NaCl (700—1800 cm⁻¹) și LiF (1800—3600 cm⁻¹). Numerele de undă raportate sînt cu o precizie de ±5 cm⁻¹).

BIBLIOGRAFIE

1. L. Sacconi, A. Sabatini, J. Inorg. Nucl. Che. 1963, 25, 1389.
2. J. R. Ferraro, A. Walker, J. Chem. Phys. 1965, 42, 1278.
3. A. Nieuwpoort, J. Reedyk- Inorg. Chim. Acta 1973, 7, 323.
4. S. D. Ross, Spectrochimica Acta 1962, 18, 1575.
5. K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds John Willey Sons Inc., 1963.
6. C. Mandravel, M. Brezeanu, M. Guțul, în curs de publicare.
7. V. T. Athavale, C. S. Padmanabha, J. Inorg. Nucl. Chem. 1967, 29, 1003.
8. Maria Brezeanu, Melania Guțul — în curs de publicare.
9. C. Macarovici Manual de chimie analitică cantitativă. Gravimetria, Editura Tehnică, București, 1956.
10. A. Vogel, A Text — Book of Quantitative Inorganic Analysis Ed. Longmans Green, London, 1958.

Complex Heteronuclear Combinations of Nickel and Zinc with Hydrazine as Ligand

The paper deals with the news complex heteropolinuclear combinations of nickel and zinc with hydrazine, characterized by chemical elemental analysis and infra-red spectroscopy.

Tabel 1

Rezultate analizei elementare

Nr. etc.	Combinația complexă	Ni %		Zn %		MgH ₂ %		Zn %	
		calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit
1	Ni ₂ Zn ₂ L ₁₂ (SO ₄) ₂	18.62	18.71	6.19	6.17	38.00	38.03	38.00	38.14
2	Ni ₂ Zn ₂ L ₁₂ (SO ₄) ₂	17.41	17.49	6.47	6.51	38.04	38.09	38.04	38.09
3	Ni ₂ Zn ₂ L ₁₂ (SO ₄) ₂	15.17	15.23	8.61	8.67	37.99	37.99	37.99	37.89
4	Ni ₂ Zn ₂ L ₁₂ (SO ₄) ₂	11.95	11.91	12.86	12.93	37.79	37.87	37.79	37.83
5	Ni ₂ Zn ₂ L ₁₂ (SO ₄) ₂	7.66	7.61	17.08	17.14	37.68	37.68	37.62	37.73
6	Ni ₂ Zn ₂ L ₁₂ (SO ₄) ₂	5.74	5.79	19.17	19.09	37.51	37.59	37.54	37.51
7	Ni ₂ Zn ₂ L ₁₂ (SO ₄) ₂	4.58	4.61	20.42	20.38	37.49	37.54	37.49	37.56

de potasiu. S-au folosit prismele KBr (400–700 cm⁻¹), NaCl (700–1800 cm⁻¹) și LiF (1800–3600 cm⁻¹). Numerele de undă raportate sînt cu o precizie de ± 5 cm⁻¹.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Saccoccia, A. Zamboni, J. Inorg. Nucl. Chem. 1963, 25, 1389.
2. A. R. Pappas, A. Walker, J. Chem. Phys. 1965, 42, 1278.
3. A. Zamboni, J. Inorg. Nucl. Chem. 1973, 7, 323.
4. S. D. Ross, Spectrochimica Acta 1963, 18, 1575.
5. A. Zamboni, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds John Wiley, Sons Inc. 1963.
6. C. Mandrucci, M. Fucini, M. Gatti, in curs de publicare.
7. V. T. Alkhalaf, C. S. Papanicolaou, J. Inorg. Nucl. Chem. 1967, 30, 1003.
8. Maria Fucini, Melania Gatti — in curs de publicare.
9. C. Mandrucci, Manual de chimie analitic cantitativă, Editura Tehnică, București, 1966.
10. A. Vogel, A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis Ed. Leonard Green, London, 1953.

Complex Heteronuclear Combinations of Nickel and Zinc with Hydrazine as Ligand

The paper deals with the new complex heteronuclear combinations of nickel and zinc with hydrazine, characterized by chemical analysis and infrared spectroscopy.

EFICIENȚA TRATAMENTULUI CU COAGULANȚI ÎN TEHNOLOGIA DE EPURARE A APELOR

I. CONSTANTINESCU, IRINA CONSTANTINESCU, ANCA HUDEA,
CRISTINA HAIDU, SZ. LANYI*

În afara necesarului mereu crescînd de substanțe coagulante, necesar ce cu greu poate fi astăzi satisfăcut, modificările fizico-chimice nedorite pe care le poate suporta apa în urma dozei forte de coagulant, au impus studierea și găsirea de noi posibilități care să permită reducerea substanțială a acestora.

În lucrare, autorii prezintă cîteva soluții aplicate în diverse tehnologii care au condus la rezultate concludente, cu aplicare imediată.

Creșterea vertiginoasă a centrelor populate, sporirea neîntreruptă a gradului de civilizație și saltul spectaculos pe care îl cunoaște dezvoltarea diverselor ramuri industriale, au făcut ca în ultimii ani, problema apei să se afle la un loc de frunte al preocupărilor oamenilor. Civilizația contemporană implică asemenea consumuri de apă, încît acestea tind să atingă și chiar să depășească rezervele de apă.

Apa de adîncime, sursa clasică, a devenit astfel cu totul insuficientă pentru asigurarea solicitărilor consumatorilor. Se face apel din ce în ce mai mult la apele de suprafață, singurele capabile să satisfacă necesitățile mereu crescînde. Deasemeni se pune pregnant problema reutilizării într-o măsură mai mare a apelor uzate deversate de la diferite fabricații.

Folosirea acestor ape, atît a celor de suprafață cît și a celor uzate pentru satisfacerea integrală a nevoilor de apă potabilă, menajeră și industrială, a pus și pune în permanență noi probleme în tehnologia apei. În general, nici una din aceste ape nu prezintă caracteristicile necesare unei folosiri directe. Aceste neajunsuri rezidă atît în impurificarea naturală a acestor ape, dar mai ales datorită activității umane.

Complexitatea surselor de poluare creează o gamă largă de substanțe impurificatoare, existente sub formă de suspensie, în stare coloidală sau ca soluție reală. Substanțele în suspensie sau în stare coloidală sînt practic nelipsite. Avînd în vedere că pentru o apă potabilă, o condiție indispen-

Manuscris predat redacției la data de 14 aprilie 1978

* Conf. dr. ing.; Asistent ing.; Asistent ing.; Asistent ing.; Șef. lucrări ing. Catedra de chimie și tehnologia anorganică.

sabilă este limpezimea perfectă, se impune eliminarea suspensiilor atât din motive estetice, cât mai ales datorită faptului că acestea reprezintă adeseori substanțe care fie alterează proprietățile organoleptice, fie sînt toxice pentru organismul uman.

În cazul utilizării apei în scopuri menajere sau industriale, se pot produce datorită suspensiilor, obturarea conductelor, dezvoltarea exagerată a unui mediu de alge, fenomene care la rîndul lor pot crea perturbații imprevizibile în sfera în care se produc.

Turbiditatea apei, care reprezintă exprimarea convențională a conținutului de suspensii apare astfel ca un factor esențial, atât în cazul potabilizării sau folosirii industriale a apelor de suprafață, cât și în cazul apelor reziduale.

Rezultă deci ca o necesitate logică, îndepărtarea cât mai avansată a acestor substanțe.

Este dovedit astăzi [1] că metodele mecanice — deznisiparea, sedimentarea, filtrarea, nu pot asigura calitatea cerută apei în privința turbidității, singura modalitate practică eficientă în această direcție, fiind tratarea chimică în principal prin procedeul coagulării. De altfel acestea își manifestau utilitatea numai la eliminarea suspensiilor, nu și a coloizilor.

Faptul că prin acest tratament se pot îndepărta unii din principalii impurificatori (cei în suspensie și coloizi) ne permitem să afirmăm că coagularea reprezintă o etapă esențială și de neînlocuit în tehnologia apei.

Cu tot locul principal pe care-l ocupă coagularea în procesul potabilizării a obținerii apelor industriale și epurării apelor reziduale nu se poate nici pe departe considera că cercetările în acest domeniu ar fi încheiate, din contră în ultima perioadă se constată după publicații o intensificare masivă a acestora. Cauza rezidă pe de-o parte în cunoașterea insuficientă a legilor care guvernează procesul complex de coagulare, iar pe de altă parte creșterii continue a gradului de poluare a apelor naturale.

Coagularea, ca tehnologie în tratarea apelor, apare la sfîrșitul secolului al XIX, fiind utilizată în pretratarea apelor naturale. În această etapă, coagularea consta într-o singură adăugare de precipitanți chimici în apa brută. De la clorura de fier și sulfatul de aluminiu utilizați la acea etapă, s-a ajuns la o gamă mai largă a agenților de coagulare și a reactivilor ajutători.

Sulfatul feric, clorura de aluminiu, alaunii de aluminiu și potasiu, aluminatul de sodiu, hidroxidul și oxidul de calciu, sărurile de titan, reprezintă numai o parte din posibilitățile care ne stau la dispoziție.

În ultimul timp, un rol din ce în ce mai important îl au coagulanții anorganici complecși, care sînt amestecuri de săruri de fier, aluminiu și acizi polisilicici, obținuți fie prin amestecarea sărurilor respective, fie prin solubilizarea acestora din diferite rezidii. Totodată s-au utilizat unii compuși organici, fie ca coagulanți, fie mai des ca ajutanți de coagulare. Cităm dintre cei naturali; amidonul, dextranul, gelatina, unii compuși celulozici, agar-agarul guma arabică, polizaharidele, collagenul, iar dintre

cei sintetici; derivați de săruri poliacrilice, derivați de polivinil-amidă, complecși metalici ai acizilor grași.

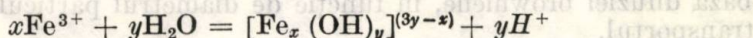
Odată cu asimilarea unui număr tot mai mare de agenți de coagulare, care prin calitățile și cantitatea de care se dispune, pot asigura acoperirea integrală a necesarului, un rol deosebit de important trebuie atribuit cineticii proceselor care au loc la tratarea cu coagulanți, aceasta putînd avea efecte substanțiale la rezolvarea în condițiile unei eficiențe economice sporite a purificării și epurării apelor cu conținut de coloizi și suspensii provenite din cele mai diferite surse.

Pînă la Purchas [2] procesul coagulării era considerat ca un fenomen de distrugerea a sistemelor coloidale, cei trei termeni introduși de acesta, de coagulare, floculare și precipitare fiind considerați ca desfășurîndu-se într-un spectru continuu.

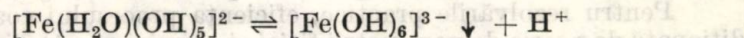
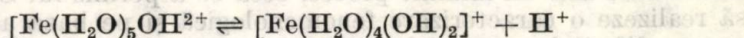
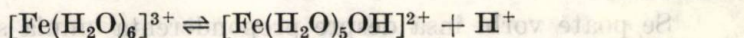
Stumm, [3] și Sontheimer [1], cercetători de reputație mondială, fiecare individual au reliefat că procesul coagulării este într-adevăr rezultatul a trei fenomene distincte, care se petrec mai rar succesiv și de obicei simultan. Primul dintre acestea se referă la formarea agentului de coagulare prin hidroliza coagulantului și polimerizarea produșilor de hidroliză. Al doilea se referă la destabilizarea dispersiei coloidale, care comportă difuziunea hidroxocomplecșilor la suprafața coloizilor și adsorbția lor, iar al treilea se referă la transportul particolelor destabilizate, pentru realizarea ciocnirilor.

Etapă determinantă de viteză a procesului de coagulare este cea de transport, ceea ce face ca viteza întregului proces să fie impusă de parametri fizici, parametri chimici determinînd numai eficacitatea lui.

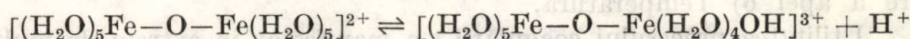
Mecanismul formării agentului de coagulare prin hidroliza și polimerizarea coagulatului, de exemplu în cazul ionilor ferici indică;



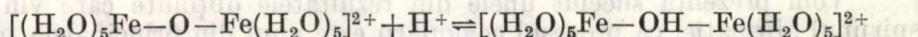
și decurge pînă cînd toate moleculele, coordonate la ionul metalic, pierd cîte un proton și se termină prin precipitarea hidroxidului respectiv.



Un astfel de proces poate continua în principiu pînă la infinit, prin pierderea de ioni H^+ și formarea de legături „OXO”



sau prin acceptarea de ioni H^+ și formarea de legături „OH”



Deoarece sarcina compuşilor cu fier scade prin coordinare cu grupele hidroxo, respingerea dintre ioni descreşte şi tendinţa de polimerizare creşte.

Formarea structurilor hidroxo-complexe şi polimerizarea, au fost evidenţiate de Stumm experimental. Fenomenul destabilizării dispersiei coloidale se realizează cu ajutorul produşilor de hidroliză ai coagulantului, transformînd sistemul coloidal stabil într-o dispersie instabilă, coagulabilă.

S-au conturat două ipoteze în privinţa mecanismului prin care acţionează produşii de hidroliză ai coagulantului asupra particulelor coloidale: ipoteza acţiunii forţelor fizice şi aceea a acţiunii forţelor chimice.

În cazul acţiunii forţelor fizice, mecanismul a fost propus de Gouy-Chapman [4], elementul activ fiind considerat cationul metalic care influenţează decisiv la comprimarea dublului strat electric al miclei coloidale şi în acest fel hidroliza nu are un rol important.

În cazul acţiunii forţelor chimice, mecanismul propus indică legarea în acelaşi timp a ionilor adsorbiţi specific sau a moleculelor polimerice de mai multe particule, formînd punţi de legătură între ele. O moleculă polimerică se poate ataşa la suprafaţa particulei coloidale, cu unul sau mai multe puncte de adsorbţie, restul moleculelor rămînînd orientate spre soluţie. Segmentele libere ale moleculei de polimeri inter-acţionînd cu segmentele libere ale altei molecule de polimeri (similar adsorbţiei pe o altă particulă) dau naştere la punţile de coagulare.

Sontheimer [5] demonstrează experimental că sînt posibile simultan existenţa celor două mecanisme propuse, neelucidînd cantitativ aportul unuia sau altuia.

În fine, fenomenul de transport are rolul de a aduce particulele coloidale destabilizate în contact şi ca urmare, realizarea aglomerării lor şi implicit a depunerii. Contactul dintre particule se realizează pe baza difuziei browniene, în funcţie de diametrul particulelor care suferă transportul.

În practică şi aceasta este de primă importanţă, este greu de spus, cu toate perfecţionările aduse sistemelor experimentale, dacă un caz sau altul de eliminare a coloizilor se supune unuia sau altuia din mecanismele considerate.

Se poate vorbi însă despre preponderenţa unuia sau altuia dintre mecanisme într-un anumit proces, ceea ce a permis lui Stumm şi Hann să realizeze o caracterizare fenomenologică şi pe baza acesteia o clarificare a diferitelor cazuri de aplicare a procesului de coagulare.

Pentru rezolvările practice, eficienţa procesului de coagulare este condiţionată de o serie de parametri fizici şi chimici ca: 1) Tipul cel mai adecvat de coagulant atît ca eficacitate cît şi ca preţ de cost 2) Doza de coagulant 3) pH-ul optim care asigură realizarea procesului de hidroliză 4) Condiţiile hidrodinamice de desfăşurare ale procesului 5) Gradul de mineralizare a apei 6) Temperatura.

Utilitatea procesului de coagulare s-a manifestat în extrem de multe cazuri, el devenind o fază indispensabilă în tehnologiile moderne atît pentru pregătirea apei cît şi în tehnologiile de epurare.

Vom prezenta succint unele din rezultatele obţinute care vin în sprijinul afirmaţiei că procesul de coagulare este unul din principalele mij-

loace de care dispunem în momentul de față pentru tratarea și epurarea apelor.

Ramura producătoare de îngrășăminte minerale din cadrul industriei chimice, unul din factorii esențiali care pot contribui la rezolvarea problemei alimentare, pune probleme deosebite din punct de vedere al poluării mediului înconjurător.

În ceea ce privește forma sub care se găsesc impurificatorii proveniți de la aceste platforme diferă foarte mult, ei apărând în formă solubilă (acid fosforic, fosfat monocalcic, amoniac, acid azotic, azotat de amoniu, uree) cât și în formă insolubilă.

Acest lucru complică stabilirea unor procedee unitare de tratare, cu rezultate satisfăcătoare în ceea ce privește randamentul de îndepărtare al tuturor compușilor.

Cercetările întreprinse în laborator în această direcție, [8] au abordat problema utilizării aplicării procedeeului coagulării și s-a ajuns la concluzia că se pot elimina numai compușii cu fosfor. Pentru eliminarea totală a acestora s-a realizat tratamentul în două etape. Într-o primă etapă s-a tratat apa cu alumină calcinată, când s-a reușit ca compușii cu fosfor în formă solubilă să fie insolubilizați sub formă de fosfat de aluminiu. Influența hotărâtoare în această primă etapă o are pH-ul (Fig. 1), cu cât acesta este mai scăzut cu atât procesul decurge mai bine. Concomitent cu insolubilizarea, începe și desfășurarea procesului de depunere a cristalelor de PO_4Al simultan cu ceilalți impurificatori în suspensie.

În cea de a doua etapă, folosindu-se diverși coagulanți se poate aprecia că utilizarea laptelui de var cu toată doza ridicată, este cel mai indicat la valorile scăzute ale pH-ului cu care rezultă apa din prima fază a tratamentului (Fig. 2). Concomitent cu procesul coagulării are loc și procesul de neutralizare.

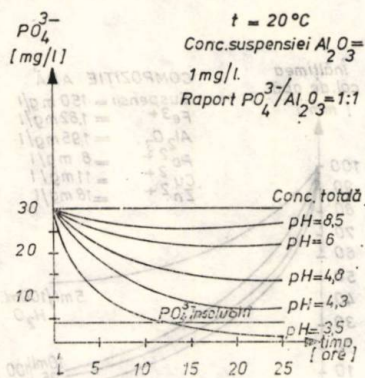


Fig. 1. Influența pH-ului în procesul de îndepărtare a fosfaților cu ajutorul Al_2O_3 .

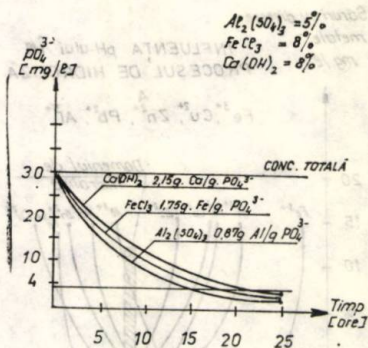


Fig. 2. Influența diversilor coagulanți în procesul îndepărtării fosfaților din ape

Rezultatele experimentale au permis să se tragă concluzia că, aplicarea unui procedeu în două faze, în care concomitent cu coagularea are loc și precipitarea compușilor solubili și neutralizarea mediului acid, poate conduce la depoluarea apelor uzate cu conținut de diverși compuși cu fosfor.

Un alt sector al economiei naționale care utilizează frecvent procedeul coagulării, este industria minieră [7], atît cea carboniferă cît și cea de extracție și prelucrare a minereurilor metalifere.

Principalele impurități evacuate odată cu apele tehnologice sînt de natură solidă, suspensii sau coloizi și de asemeni săruri cu plumb, cupru, fier, zinc solubilizate [8].

Cercetările s-au axat pe stabilirea condițiilor de aplicare a tehnologiei coagulării [2] atît pentru îndepărtarea primei categorii cît și a celei de a doua categorii de poluanți.

Pentru îndepărtarea compușilor solubili este necesară aducerea acestora în forme insolubile care să permită o separare ulterioară [10].

În prima fază cunoscînd că pentru aducerea în forme insolubile a cuprului este necesar un pH de 9—11, pentru fier bivalent un pH de 9,9—11,7, pentru fier feric un pH de 3—12, pentru zinc un pH de 9,7—10,1, pentru plumb un pH de 7,7—9,8 (Fig. 3) s-a realizat un tratament cu lapte de var care joacă în principal un rol de neutralizant. Realizînd un pH de 9,3—9,4 se reușește aducerea tuturor impurificatorilor din soluție, în fază solidă. Doza de lapte de var a fost stabilită în directă dependență de concentrația ionilor în apă uzată. Concomitent cu trecerea ionilor din soluție în faza solidă, are loc și declanșarea procesului de depunere a suspensiilor ca urmare a efectului de coagulare pe care-l are laptele de var. Pentru îndepărtarea totală a suspensiilor precum și pentru eliminarea coloizilor în faza a doua, se realizează un nou tratament cu coagulant, de data aceasta sulfat feric.

Se poate aprecia că rezultatele optime au fost obținute pentru o concentrație de 8‰ a soluției de sulfat feric, doza care satisface cerințele finale de calitate fiind de 10 ml/100 ml apă poluată (pentru o încărcare a apei cu 150 mg/l), (Fig. 4).

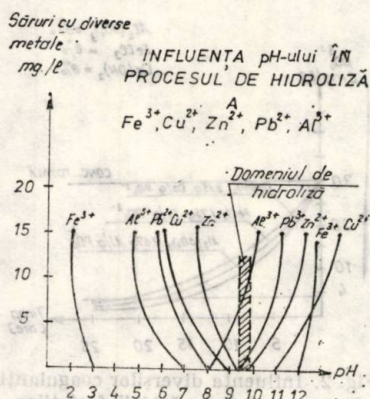


Fig. 3 Influența pH-ului în procesul de hidroliză

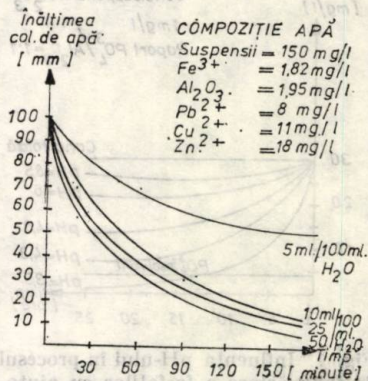


Fig. 4. Influența dozei de coagulant $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 = 8\%$ în tratarea apelor cu conținut de ioni metalici

Analizele efectuate apei tratate în două faze, prin tehnologia coagulării, indică un grad de puritate care satisface cerințele impuse de standardele pentru apele de deversare, iar rezultatele de laborator ne permit

să apreciem superioritatea acestui procedeu față de toate celelalte tehnologii aplicate pînă în prezent.

S-a observat pe parcursul diverselor cercetări că pentru realizarea unei eliminări cit mai avansate a suspensiilor și coloizilor, indiferent de proveniență este necesară utilizarea unor doze ridicate de coagulanți, aceasta ajungînd pînă la un raport de 1 : 10 soluție coagulant : apă încărcată.

Cum în general, volumele de apă ce se tratează reprezintă milioane de m^3 pe zi și consumurile de substanțe coagulante sînt imense.

În afara consumului mereu crescînd de substanțe coagulante, necesar ce cu greu poate fi astăzi satisfăcut, modificările fizico-chimice nedorite pe care le poate suporta apa în urma dozei forte de coagulant, au impus studierea posibilităților de adăugare a unor activatori de coagulare, care să permită reducerea substanțială a consumului acestora.

În experimentări s-au folosit polimeri organici anionici (poliacrilamida) și cationici (polietileniminele, polivinilamina).

Studiile întreprinse pe ape cu suspensii ridicate, pînă la 10 g/l caolin, au reliefat deosebita eficiență a activatorilor de coagulare, realizîndu-se atît mărirea vitezei de sedimentare (Fig. 5) cît și reducerea substanțială cu cca 50% a dozei de coagulant (Fig. 6). Această reducere substanțială

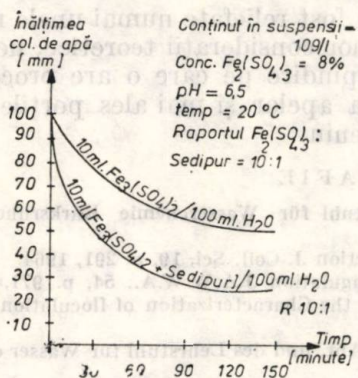


Fig. 5. Influența activatorilor de coagulare asupra vitezei de sedimentare

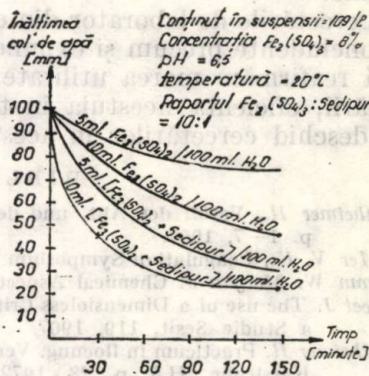


Fig. 6. Influența activatorilor de coagulare asupra dozei de coagulant.

s-a obținut cu un raport de numai 1 : 10 activatori de coagulare-coagulant. Toți activatorii experimentali au dat rezultate deosebit de bune, dar prețul de cost încă foarte ridicat reprezintă o barieră cel puțin pentru moment în utilizarea acestora.

Studiile teoretice și experimentale întreprinse pînă în prezent au reliefat că prin trecerea unei ape printr-un cîmp magnetic are loc o orientare a moleculelor de apă, orientare care rămîne și după încetarea acțiunii cîmpului magnetic. Datorită remanenței magnetice care ajută la o mai rapidă și mai bună apropiere a particulelor coloidale, efectele coagulanților sînt sensibil îmbunătățite, viteza de sedimentare fiind mult mărită.

Experimentările au permis să observăm faptul că pentru aceeași cantitate de suspensii în apă, pentru o apă trecută prin cîmp magnetic, se poate mări viteza de sedimentare (Fig. 7) și implicit se poate micșora

doza de coagulant (Fig. 8) lucru care în afara reducerii consumurilor specifice conduce și la reducerea cantității de nămol ce se sedimentează.

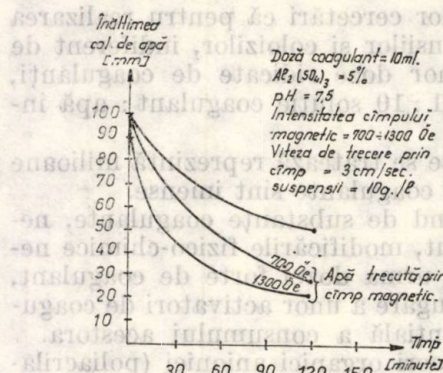


Fig. 7. Influența cîmpului magnetic asupra procesului coagulării

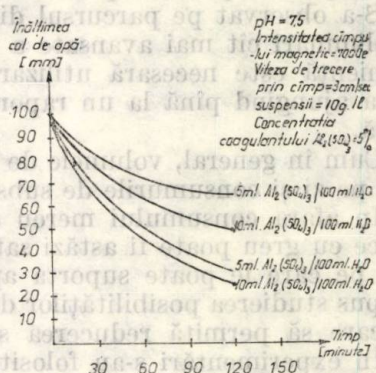


Fig. 8. Influența cîmpului magnetic asupra dozei de coagulant

Rezultatele sînt promițătoare și chiar cu consumurile sporite de energie electrică pentru crearea cîmpului magnetic, procedeul devine economic.

Cercetările de laborator din care au fost reliefate numai unele rezultate concludente precum și expunerea unor considerații teoretice, ne permit să reafirmăm marea utilitate și răspîndire pe care o are procedeul coagulării, eficiența acestuia în tratarea apelor și mai ales porțile largi ce se deschid cercetărilor în acest domeniu.

BIBLIOGRAFIE

1. Sontheimer H., Veröff der Abt. und des Lehrstuhl für Wasserchemie Karlsruhe H.3. p. 1-7, 1967.
2. LaMer V. K., Coagulation Symposium Introduction J. Coll. Sci, 19, p. 291, 1964.
3. Stumm W. Morgan J. Chemical Aspects of Coagulation J.A.W.W.A., 54, p. 971, 1962.
4. Soucei J. The use of a Dimensionless Criterion in the Characterization of flocculation Prace a Studie Sedit, 119, 1967.
5. Sontheimer H. Practicum in floccung. Veröff der Abt. und des Lehrstuhl für Wasser chemie Karlsruhe, H 5, p. 28, 1972.
6. Constantinescu I. Epurarea apelor cu conținut de fosfor. Buletinul IPB nr. 3-1976.
7. Schimidt, Iw. și Cohn, K-Combaterea poluării apelor în industria minieră și a metalelor de bază. Canadian Mining Journal, nr. 3 și nr. 5 martie și mai 1971.
8. Bucksteeg, W. și Wolters, N. - Caracteristica apelor reziduale cu conținut de săruri metalice în special din punct de vedere al tratării, Water Research, nr. 4, septembrie 1970.
9. * * * Procese de floclurare chimico-magnetice. Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, vol 62, martie 1963.
10. * * * Utilizarea coagulatorilor și floclanților pentru decantarea apelor uzate de la întreprinderile miniere, Vodossabjenie, Sanitarnaia Tehnica, nr. 11, 1970.

L'efficiens du traitement avec des coagulants dans les technologies de l'épuration des eaux

Outre de la nécessité toujours croissante des substances coagulantes, nécessité dont aujourd'hui est assez difficile d'être satisfaite, les modifications physico-chimiques indésirables qui peuvent apparaître dans la composition des eaux, comme conséquence directe des doses fortes, il faut étudier et découvrir des nouvelles possibilités, permettant la réduction substantielle de ces coagulants.

Dans leurs travaux, les auteurs présentent quelques solutions applicables dans des différentes technologies, qui ont conduit aux résultats concluants, avec application immédiatement.

COROZIUNEA ȘI PASIVAREA NI ÎN SOLUȚII APOASE DE ACID ACETIC

TEODORA BADEA, MARIA NICOLA, MARIA CONSTANTINESCU*

C.Z.: 669.24: 620.193

Studiul anodic, catodic și potențial/timp pentru nichel în soluții de acid acetic de diferite concentrații — 1, 10, 20, 30, 40, 60, 80 % — au fost făcute prin metoda potențiostatică. Ni a prezentat tranziția activ-pasiv în toate soluțiile studiate și dependența parametrilor de pasivare de concentrația soluțiilor de acid acetic este complexă. Potențialele de coroziune după 90 ore de imersiune în soluții 1—80 % CH_3COOH au prezentat valori active și deci pasivarea spontană a Ni nu este posibilă.

În prezent acizii organici sînt utilizați atît în sintezele industriei chimice cît și la prelucrarea suprafețelor metalice. Cu toate acestea, datele experimentale privind rezistența la coroziune a metalelor și aliajelor în acizi organici precum și asupra mecanismului de coroziune în soluțiile lor sînt încă puține.

Comportarea electrochimică a nichelului în soluții apoase anorganice a făcut obiectul de studiu a numeroase lucrări de specialitate [1—4] în timp ce în medii organice problema a fost mai puțin abordată.

Comportarea la coroziune a nichelului în soluții apoase este caracterizată de o tendință accentuată spre pasivizare. De aceea, măsurătorile de polarizare anodică în condiții potențiostatice, incluzînd potențialul de pasivare, E_p , densitatea curentului critic de pasivare, i_{crit} , și densitatea curentului pasiv, i_p , sînt foarte importante pentru evaluarea rezistenței la coroziune.

Curba anodică de polarizare dă informații asupra vitezei de dizolvare anodică, asupra tranziției activ-pasiv, asupra stabilității stării pasive și comportării materialelor în medii oxidante. Totuși aceste informații nu sînt suficiente pentru determinarea coroziunii active a materialelor. În acest caz, curba catodică de polarizare devine indispensabilă, deoarece efectul supratensiunii hidrogenului poate fi factor decisiv în determinarea vitezei de coroziune în stare activă.

Prezentul studiu este consacrat cercetării efectului soluțiilor de acid acetic de diferite concentrații asupra comportării nichelului electrochimic

Manuscris prelat redacției, la data de 17 martie 1978.

* Șef lucrări dr. ing.; Șef lucrări dr. ing.; Șef lucrări dr. ing. Catedra de chimie fizică și tehnologia electrochimică.

la coroziune și pasivizare. Cercetarea a fost realizată prin trasarea, în regim potențiostatic, a curbelor anodice și catodice de polarizare și măsurători de potențial/timp.

1. Metoda experimentală

Studiile au fost efectuate pe electrozi placă din Ni electrolitic cu suprafața de 2 cm². Suprafața electrodului a fost pregătită prin șlefuire cu hirtie de șmirghel 3/0 și degresată în tetraclorură de carbon și apoi o lustruire electrochimică în soluție de H₂SO₄ urmată de o reducere catodică în același electrolit. Electrocul de studiat a fost montat într-un ansamblu de teflon, într-o celulă de sticlă cu spațiile anodic și catodic separate printr-o frită poroasă. Celula și montarea electrodului au fost prezentate într-o lucrare anterioară [5].

Soluțiile au fost preparate din acid acetic glacial, chimic pur, și apă bidistilată. S-au studiat următoarele concentrații: 1, 10, 20, 30, 40, 60 și 80% CH₃COOH (procente volumetrice).

Măsurătorile de polarizare au fost efectuate cu potențiostatul PS 2, utilizând tehnica polarizării în trepte de 40 mV/l minut. Măsurătorile potențial/timp au fost realizate cu un potențiomtru Feussner, utilizând ca instrument de zero un galvanometru Multiflex cu o sensibilitate 10⁻⁹A/mm. Potențialele au fost determinate în raport cu electrodul de calomel saturat (ECS). Toate măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei (23 ± 1°C).

2. Rezultate experimentale

a) *Curbele anodice de polarizare.* În figurile 1 și 2 sînt prezentate curbele anodice de polarizare ale Ni electrolitic în soluții de acid acetic de diferite concentrații.

Curbele anodice de polarizare obținute în soluțiile 1, 10 și 20% CH₃COOH (figura 1) se înscriu în aspectul general al unei curbe de pasivare trasate în condiții potențiostatice, prezentînd distinct domeniile: activ,

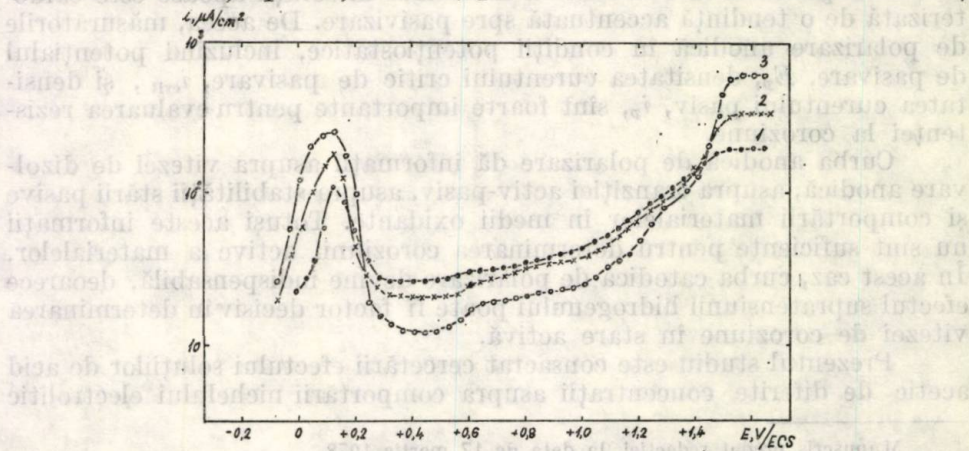


Fig. 1. Curbele de polarizare anodică a Ni în soluții de acid acetic de concentrație: 1—1%; 2—10%; 3—20%.

pasiv și transpasiv. Concentrația soluțiilor de acid acetic influențează diferit comportarea Ni în funcție de domeniul de potențial. Astfel, în domeniul potențialelor active și transpasive curentul anodic crește odată

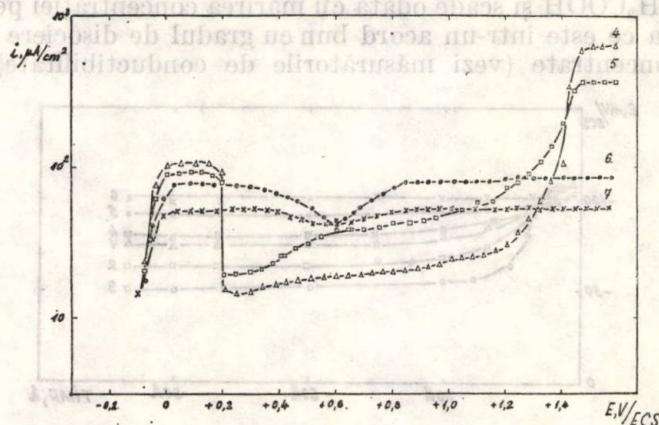


Fig. 2. Curbele de polarizare anodică a Ni în soluții de acid acetic de concentrație: 4—30%; 5—40%; 6—60%; 7—80%.

cu concentrația soluțiilor de acid acetic, în timp ce în domeniul pasiv poziția curbelor este inversă.

La concentrații superioare de acid acetic (30, 40, 60 și 80 %), diminuează curentii anodici scad odată cu mărirea concentrației în domeniul potențialelor active și transpasive și cresc în domeniul pasiv. Trecerea din stare activă în stare pasivă are loc pe un domeniu extins de potențiale, aproximativ 200 mV pentru soluțiile 30 și 40 %, iar în soluțiile 60 și 80 % (curbele 6 și 7 din fig. 2), curba își pierde caracteristicile tipice unei curbe de pasivare, prezentând doar o limitare a curentului anodic, care se menține practic constant pe întreg domeniul de potențiale.

Se constată deci o corelație foarte complexă între concentrația soluțiilor CH_3COOH și comportarea anodică a nichelului.

b) Curbele catodice de polarizare.

În figura 3 sunt prezentate curbele catodice de polarizare pentru Ni electrolitic în soluții apoase de acid acetic, trasate în condiții potențio-statice. Curbele prezintă două paliere corespunzătoare curentului limită de reducere a oxigenului dizolvat în soluție și a ionilor de hidrogen rezultați din disocierea acidului. Primul palier, care se întinde până la -600 mV/ECS corespunde reducerii oxii-

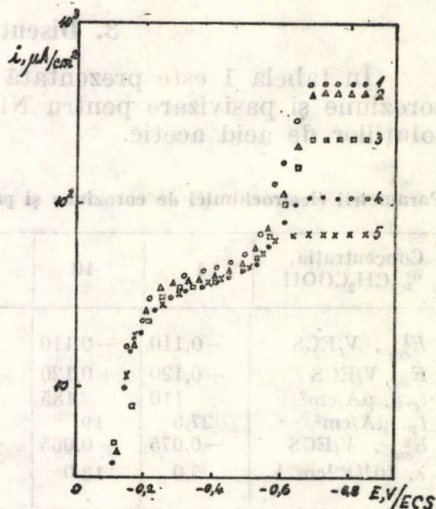


Fig. 3. Curbele catodice de polarizare a Ni în soluții de acid acetic: 1—20%; 2—30%; 4—40%; 5—60%; 6—80%.

genului dizolvat și nu depinde de concentrația soluțiilor de acid acetic. Al doilea palier, corespunzător curentului limită de reducere al ionilor de hidrogen depinde de concentrație; astfel curentul este maxim în soluția 20% CH_3COOH și scade odată cu mărirea concentrației peste această valoare, ceea ce este într-un acord bun cu gradul de disociere mai mic al soluțiilor concentrate (vezi măsurătorile de conductibilitate).

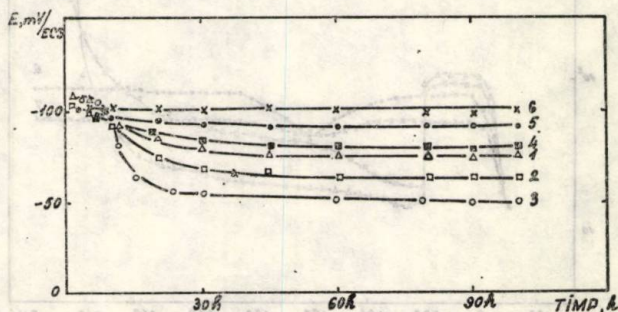


Fig. 4. Curbele potențial-timp pentru Ni în soluții de acid acetic: 1—10%; 2—10%; 3—20%; 4—40%; 5—60%; 6—80%.

Curbe potențial/timp. În scopul caracterizării comportării Ni electrolitic la imersie de lungă durată s-a determinat dependența potențialului de coroziune de timp (fig. 4). Probele au fost activate la începutul imersiei, potențialul de coroziune găsindu-se a fi același pentru toate soluțiile în primele ore. După circa zece ore de imersie potențialul de electrod se deplasează în limita a 50 mV în sens pozitiv, în funcție de concentrația soluției de acid acetic, rămânând totuși în domeniul potențialelor active.

3. Discutarea rezultatelor

În tabela 1 este prezentată o sinteză a principalilor parametri de coroziune și pasivizare pentru Ni electrolitic în funcție de concentrația soluțiilor de acid acetic.

Tabela 1

Parametrii electrochimici de coroziune și pasivizare pentru Ni în soluții apoase de acid acetic

Concentrația, % CH_3COOH	1	10	20	30	40	60	80
E_{cor}^1 , V/ECS	-0,110	-0,110	-0,110	-0,110	-0,110	-0,105	-0,100
E_p , V/ECS	+0,120	+0,120	+0,120	+0,200	+0,200	—	—
i_{crit} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	110	185	235	180	90	80	50
i_p , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	27,5	19	12,5	14,3	20	42,5	35
E_{cor}^2 , V/ECS	-0,075	-0,065	-0,050	—	-0,080	-0,095	-0,100
λ , $10^4\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	5,0	13,0	16,6	13,5	—	5,0	—

E_{cor}^1 — potențialul de coroziune după 1 oră imersie; E_p — potențialul de pasivizare; i_{crit} — densitatea curentului critic de pasivizare; i_p — densitatea curentului minim în domeniul pasiv; E_{cor}^2 — potențialul de coroziune după 90 ore de imersie; λ — conductibilitatea soluțiilor.

Analizînd datele prezentate se constată următoarele:

— potențialul de coroziune după 1 oră de imersie nu depinde de concentrația acidului acetic.

— potențialul de coroziune după 90 ore de imersie rămîne practic același în soluțiile 60 și 80 % și devine cu cel mult 50 mV mai pozitiv în celelalte soluții.

— tranziția activ-pasiv este marcată de un maxim clar, la potențialul $E = +0,120$ V/ECS în soluțiile de concentrație $\leq 20\%$ CH_3COOH în timp ce la 30 și 40% CH_3COOH domeniul de tranziție se extinde la 200 mV ca la concentrații $> 60\%$ să apară doar o limitare a reacției anodice.

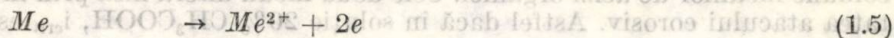
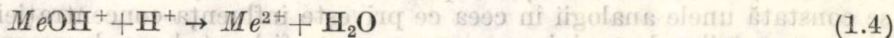
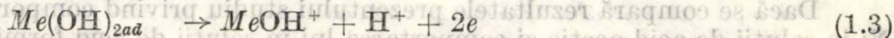
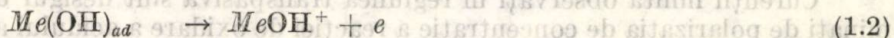
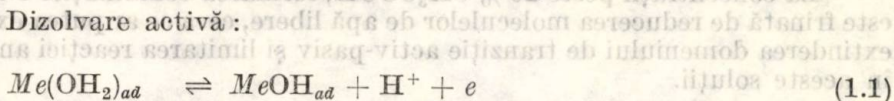
— valorile curenților anodici trec printr-un maxim în domeniul potențialelor active și transpasive în soluția 20% CH_3COOH și trec printr-un minim în domeniul potențialelor active în aceeași soluție.

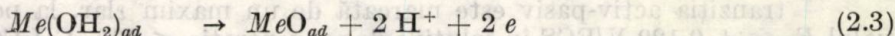
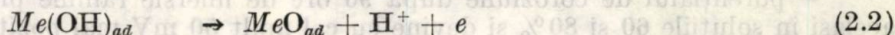
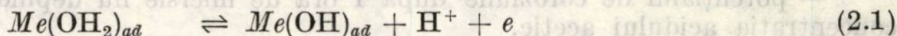
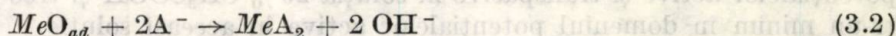
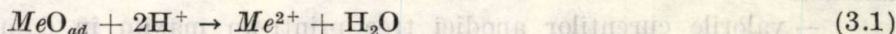
— soluția 20% prezintă conductibilitate maximă, deci ea conține cantitatea cea mai mare de purtători de curent, H^+ și CH_3COO^- .

În stare activă nichelul se corodează cu depolarizare de oxigen fără participarea ionilor de hidrogen rezultați din disocierea acidului. Acest lucru este confirmat de existența aceluiasi potențial de coroziune în toate soluțiile, nedepinzînd deci de activitatea H^+ , precum și de supratensiunea ridicată de reducere a hidrogenului (fig. 3). Întrucît oxigenul dizolvat din atmosferă nu poate determina pasivarea spontană a nichelului în soluții de acid acetic — potențialul de coroziune rămînînd activ și după 90 ore de imersie — dezaerarea ar putea fi un mijloc de creștere a stabilității la coroziune în aceste soluții.

Nichelul se comportă ca un metal tipic activ-pasiv în multe medii și conform rezultatelor obținute și în soluții apoase de acid acetic, în special în soluții diluate (fig. 1).

După Schwabe și colab. [6] procesul de pasivizare poate fi privit ca un sistem în care se petrec reacții concurente, incluzînd: (1) dizolvarea activă, (2) pasivizare, (3) procese de reactivare sub acțiunea dizolvării chimice a stratului de pasivare și distrugerea stratului pasiv ca urmare a acțiunii de adsorbție specifică a anionilor. Aceste procese pot fi scrise, dacă se păstrează stadiile separate, ale reacțiilor astfel:



Pasivizarea*Reactivare*

În interacțiunea atomilor superficiali ai metalului cu moleculele de apă adsorbite, în reacția anodică, se formează combinația chemosorbită $MeOH_{ad}$, care poate să treacă în soluție (reacția 1.2) sau în condiții corespunzătoare să se transforme într-un oxid fără formarea produșilor intermediari de dizolvare (reacția 2.2). Acest oxid care trebuie privit ca un strat chemosorbit are importanță hotărâtoare pentru pasivizare spre deosebire de oxidul de fază, a cărui formare este legată de curentul final în domeniul pasiv și care prezintă doare o acțiune de protecție suplimentară, secundară împotriva coroziunii.

Componentii sistemului $CH_3COOH-H_2O$ se află în două stări: liberi și legați sub formă de hidrat [7]. Formele libere predomină în afara intervalului 20–80% CH_3COOH [8].

Prin urmare, în soluții $\leq 20\%$ CH_3COOH , formarea combinației adsorbite $NiOH_{ad}$ este favorizată de existența moleculelor de apă libere. La atingerea potențialului de pasivizare, E , condițiile devin propice transformării $NiOH_{ad}$ în NiO_{ad} după reacția (2.2). Această trecere se face cu atât mai greu (la densități de curent mai ridicate) cu cât crește concentrația soluțiilor de acid acetic (figura 1), în acord cu efectul inhibitor asupra procesului de pasivizare (reacția 1.4), pe care-l prezintă ionii H^+ a căror concentrație crește cu concentrația soluțiilor de la 1% la 20% CH_3COOH .

La concentrații peste 20% CH_3COOH , formarea combinației $NiOH_{ad}$ este frînată de reducerea moleculelor de apă libere, ceea ce ar putea explica extinderea domeniului de tranziție activ-pasiv și limitarea reacției anodice în aceste soluții.

Curenții limită observați în regiunea transpasivă sînt desigur determinați de polarizarea de concentrație a reacției de oxidare a acidului acetic în speță a CH_3COO^- .

Dacă se compară rezultatele prezentului studiu privind comportarea Ni în soluții de acid acetic și comportarea lui în soluții de acid formic [9] se constată unele analogii în ceea ce privește influența concentrației asupra parametrilor de pasivizare, ceea ce poate fi legat de unele proprietăți comune mediilor de acizi organici. Cele două medii diferă însă prin intensitatea atacului corosiv. Astfel dacă în soluție 20% CH_3COOH , i_{crit} este de

0,235 mA/cm², în soluții 20% HCOOH, are o valoare de 70 mA/cm² (adică de 300 ori mai mare).

Prin urmare soluțiile de acid acetic prezintă o agresivitate moderată pentru Ni electrolitic, rezistența acestuia la coroziune fiind satisfăcătoare.

BIBLIOGRAFIE

1. Okamoto, G., Kobayashi, H., Sato, N., Nagayama, M. — J. Electrochem. Soc. 25, 1957, p. 199.
2. Schwabe, K., Dietz, G., Z. Elektrochem., 62, 1958, p. 751.
3. Osterwald, J., Uhlig, H. J. Electrochem. Soc., 108, 1961, p. 515.
4. Atanasiu, I., Badea, T. Revista de Coroziune 2, 1972, p. 14.
5. Atanasiu, I., Badea, T., Rev. Roum. Chim., 19, 9, 1974, p. 1447.
6. Schwabe, K. și colab., Zascita metallov, 10, 5, 1974, p. 49. 1.
7. Zarabani, N. G., Virinic, M. I., J. fiz. him., 1964, 838, 63.
8. Anikina, N. C., Bdorenko, I. D., Zascita metallov, 11, 5, 1975, p. 607.
9. Badea, T., Neață Băleescu, M., Constantinescu, M., Rev. de Chimie 27, 6, 1976, p. 491.

Corrosion and Passivity of Nickel in Aqueous Acid Acetic Solutions.

Anodic, cathodic and potential/time studies for Ni in acid acetic of various concentrations — 1, 10, 20, 30, 40, 60 and 80% — have made by potentiostatic method. Ni shown active-passive transition in all tasted solutions and the dependence of passivation parameters of acid acetic concentration it found to be complex. The corrosion potentials after 90 hours of immersion in 1–80% CH₃COOH have shown active values and threfeore the spontaneous passivation of Ni it is not possible.

C.Z. : 547.794.3 : 621.928.5

SEPARAREA PRIN FLOTAȚIE A TI(IV) DIN SOLUȚII DILUATE. NOTA II.

LIGIA STOICA, AL. DUCA*

Se studiază condițiile de separare prin flotație a cantităților mici de Ti(IV) din soluții sulfurice folosind ca reactiv colector laurilsulfatul de sodiu : pH, concentrația colectorului, coligandului, debitul de gaz, gradul de concentrare, prelucrarea spumei, reproductibilitatea separării, ioni interferenți.

Într-o lucrare anterioară [1] s-au studiat condițiile de separare prin flotație a cantităților mici de Ti(IV) din soluții diluate, sub forma complexului cu stearilamina, reactiv din clasa colectoarelor cationici.

Cercetări proprii au arătat că este posibilă separarea cantităților mici de Ti (IV) prin insolubilizarea ca $TiO_2 \cdot xH_2O$ — urmată de flotația speciilor insolubile cu colectori anionici.

Dintre colectorii testați în încercările preliminare, ne-am oprit asupra laurilsulfatului de sodiu (NaLS), care prezintă unele caracteristici superioare față de colectori cationici (ex. solubilitatea).

În vederea alegerii variantei optime de separare, s-au studiat factorii importanți implicați în realizarea unui proces cu eficiență maximă : pH, concentrația colectorului, concentrația coligandului, debit de gaz, grad de concentrare, prelucrarea spumei, reproductibilitatea separării, ioni interferenți.

Partea experimentală

Soluții sulfurice de Ti(IV), de concentrații cuprinse între $2,07 \cdot 10^{-5} M$ — $2,07 \cdot 10^{-3} M$ (1—100 $\mu g/ml$), au fost flotate cu colector anionic NaLS : $C_{12}H_{25}SO_3ONa$ — $0,4 \cdot 10^{-3} M$ dizolvat în etanol — apă 1 : 1, în vederea stabilirii condițiilor optime de separare

1. Reactivi

Soluție etalon de Ti(IV) : 166,8 mg TiO_2 s-a dezagregat în creuzet de Pt cu 15 g $KHSO_4$, la $800^\circ C$. Topitura se solubilizează în H_2SO_4 10 %, după care se aduce în balon cotate de 1 litru, astfel ca normalitatea soluției în H_2SO_4 să fie $\sim 1n$.

Manuseris predat redacției la data de 16 noiembrie 1978.

* Șef lucrări dr. ing. Catedra de chimie și tehnologie anorganică. ; Prof. dr. docent Catedra de Chimie anorganică și analitică Institutul politehnic Iași.

Soluțiile de lucru, se prepară din soluția etalon, prin diluție corespunzătoare.

Reactiv colector — $C_{12}H_{25}SO_3ONa$ — p.a.

Reactiv spumant — C_2H_5OH — p.a.

Regulator pH : NH_4OH 25%, HCl 6n.-

2. Aparate

Spectrofotometru VSU—2G, Karl Zeiss Jena

pH-metru MV—84

Instalație de flotație, cu celulă corespunzătoare volumului de lucru : 200—220 ml. [1].

3. Metodologie

Soluții sulfurice de Ti(IV), prelucrate corespunzător [1], se tratează cu colector NaLS — solubilizat în etanol — apă 1 : 1, sub agitare și sint introduse în celula de flotație ($t = 0$), unde gazul (N_2) creează un flux de microbule, ce ridică sublatul la suprafața lichidului. La intervale de timp determinate, se prelevează probe de 1—2 ml, din care se determină conținutul în Ti(IV) rezidual în $\mu g/ml$.

Gradul de separare $\varepsilon\%$ se calculează cu formula :

$$\varepsilon\% = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) 100$$

unde : C = concentrația Ti(IV) la timpul t , $\mu g/ml$.

C_0 = concentrația Ti(IV) la timpul $t = 0$, $\mu g/ml$.

4. Stabilirea condițiilor optime de separare

4.1. pH-ul.

Speciile coloidale $TiO_2 \cdot xH_2O$ au sarcină pozitivă între pH 0,9—4 (punctul izoelectric este situat în jurul valorii pH ≈ 4). Aceasta justifică alegerea în cercetările efectuate, a domeniului de pH cuprins între valorile 2 și 4,5.

Rezultatele obținute privind eficiența separării în domeniul studiat sint redată în fig. 1 și 2.

Eficiență maximă ($\sim 100\%$) se realizează la pH=2,5 în timpul de 10 min., menținându-se ridicată și la pH = 3,5 (94,7%) în cazul soluției de Ti(IV) : $2,07 \cdot 10^{-3}$ M și NaLS $4 \cdot 10^{-4}$ M, (fig. 1). În cazul soluției de Ti(IV) $5 \cdot 10^{-4}$ M și NaLS 10^{-4} M, pH-ul extracției maxime la 4—6 minute de flotație se află spre valorile : 3,3—4. O observație interesantă în ce privește pH-ul optim, o constituie deplasarea extracțiilor maxime de la pH = 2,5 către 3,3—4, cu creșterea diluției soluției de Ti(IV) (fig. 3).

4.2. Concentrația colectorului și coligandului.

Pentru corelarea concentrației colectorului cu pH-ul optim stabilit anterior, s-au determinat eficiențele separării Ti(IV) din soluții sulfurice, pentru diferite concentrații de colector și la diferite valori ale pH-ului. Cercetările efectuate au arătat o proporționalitate între concentrația

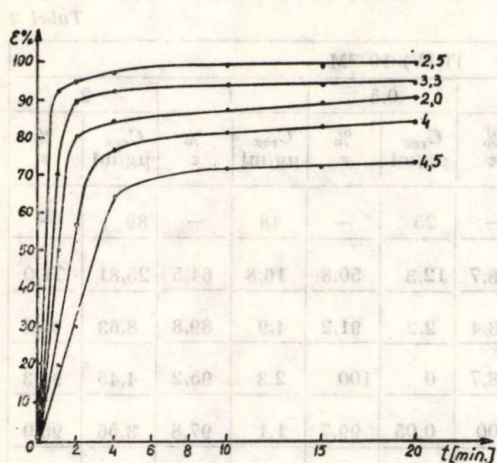


Fig. 1. Influența pH-ului la separarea Ti(IV) $2 \cdot 10^{-3}$ M cu NaLS $4 \cdot 10^{-4}$ M.

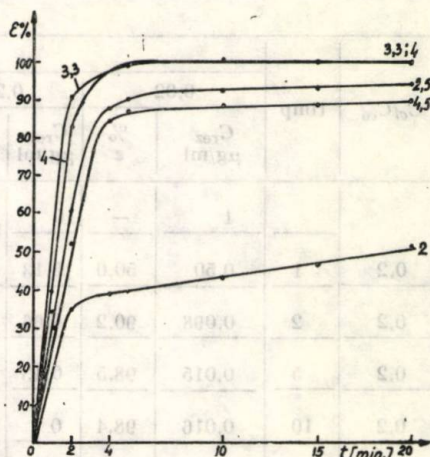


Fig. 2. Influența pH-ului asupra separării Ti(IV) $5 \cdot 10^{-4}$ M cu NaLS 10^{-4} M.

Ti(IV) și a colectorului NaLS. Totuși pentru fiecare valoare a raportului C_c/C_{c0} , există un domeniu de pH optim, care asigură eficiențe ale separării $\varepsilon > 90\%$.

În tabelul 1, redăm corelația: raport C_c/C_{c0} —pH optim, la separarea prin flotație a Ti(IV) din soluții $5 \cdot 10^{-2}$ M.

Tabel 1

Ti(IV) 10^{-4} M	NaLS 10^{-4} M	C_c/C_{c0}	Domeniu de pH pentru $\varepsilon \geq 90\%$
5	2	0,4	—
5	1,6	0,32	2—2,2
5	1,3	0,26	2—3,0
5	1,0	0,2	2,5—4
5	0,5	0,1	2,5—4
5	0,33	0,066	2,5—4
5	0,16	0,032	2,5—4

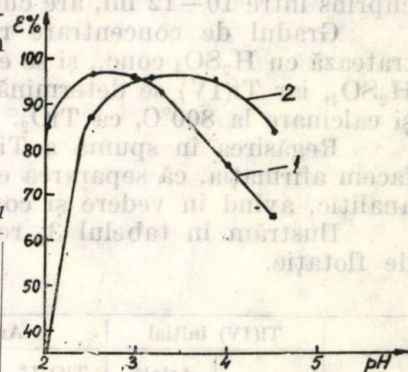


Fig. 3. Curbele de pH optim la separarea Ti(IV) cu NaLS.

1. Ti $2 \cdot 10^{-3}$ M

2. Ti $5 \cdot 10^{-4}$ M

$C/C_c = 0,2$

Temp flotație 5 min.

Raportul optim C_c/C_{c0} este cuprins între 0,1 și 0,2, pentru întreg domeniul de concentrații în Ti(IV) studiat: 1—100 $\mu\text{g/ml}$. (Tabel 2).

4.3. *Debitul de gaz* este un parametru ce se impune a fi stabilit pentru fiecare sistem colector-coligand și pentru fiecare celulă de flotație în cazul sistemului Ti(IV)—NaLS, debitul ce asigură eficiență maximă a separării este 10—11 cm^3/min .

Tabel 2

C_e/C_{e0}	timp	Ti(IV) $\cdot 10^{-3}M$									
		0,02		0,2		0,5		1		2	
		C_{rez} $\mu g/ml$	% ϵ	C_{rez} $\mu g/ml$	% ϵ	C_{rez} $\mu g/ml$	% ϵ	C_{rez} $\mu g/ml$	% ϵ	C_{rez} $\mu g/ml$	% ϵ
		1	—	10	—	25	—	48	—	89	—
0,2	1	0,50	50,0	5,13	48,7	12,3	50,8	16,8	64,5	25,81	71,0
0,2	2	0,098	90,2	0,66	93,4	2,2	91,2	4,9	89,8	8,63	90,3
0,2	5	0,015	98,5	0,13	98,7	0	100	2,3	95,2	4,45	94,3
0,2	10	0,016	98,4	0	100	0,05	99,7	1,1	97,8	3,56	96,0
0,2	15	0,013	89,7	0,01	99,9	0,04	99,86	1,39	97,1	3,74	95,8

4.4. Grad de concentrare, prelucrarea spumei.

Pentru aprecierea gradului de concentrare, s-au supus flotației la condițiile optime, 2000 ml soluție de Ti(IV) $2 \cdot 10^{-4} M$ la $pH = 3,3$, $C_e/C_{e0} = 0,2$, debit = $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, timp de 10 min. Spuma formată, cu un volum cuprins între 10—12 ml, are culoare gălbuie și colapsează ușor.

Gradul de concentrare realizat este ≈ 166 . Spuma obținută se tratează cu H_2SO_4 conc., și se evaporă cu grijă la sec. Rezidiul se reia cu H_2SO_4 , iar Ti(IV) se determină gravimetric prin precipitare cu NH_4OH și calcinare la $800^\circ C$, ca TiO_2 .

Regăsirea în spumă a Ti(IV) separat prin flotație ne permite să facem afirmația, că separarea este cantitativă și poate fi folosită în scop analitic, avînd în vedere și consumul redus de colector.

Ilustrăm în tabelul 3, rezultatele obținute la prelucrarea spumei de flotație.

Tabela 3

Nr. det.	Ti(IV) inițial		Analiza spumei			Ti(IV) rezidual		
	$\mu g/ml$	total* mg	TiO_2^{**} mg	Ti(IV) mg	ϵ %	*** $\mu g/ml$	**** $\mu g/ml$	ϵ %
1	25	50	82	49,2	98,4	0,4	0,25	99,5
2	25	50	80,7	48,4	96,0	0,8	0,7	98,6
3	25	50	81,7	49,0	98,0	0,5	0,25	99,5
4	25	50	77,2	36,3	92,6	1,85	0,5	99,0

* în proba supusă flotației (volum = 2000 ml)

** determinat gravimetric (2).

*** calculat din Ti(IV) existent în spumă.

**** determinat spectrofotometric (3) (4)v

Prelucrarea spumei, indică atingerea unor eficiențe de 92,6—98,4, iar conținutul în Ti(IV) rezidual indică eficiențe de 98—99,5%. Diferențele se datoresc pierderilor de substanță ce apar la captarea spumei

Reproductibilitatea separării la condițiile optime, urmărită pe soluții ce conțin 1,10, 50 $\mu\text{g/ml}$, indică erori relative cuprinse între 0 și -2% , iar abaterile concentrației în Ti(IV) față de $\bar{X}$ sînt cuprinse între 0,005 și 0,26 (tabel 4).

Tabel 4

Ti (IV) $\mu\text{g/ml}$	1	10	50
Colector	NaLS	NaLS	NaLS
Nr. determinări	5	5	5
$\bar{X}$	0,987	9,94	49,70
S	0,004	0,102	0,225
$S_{\bar{X}}$	0,002	0,044	0,092
$t \cdot S_{\bar{X}}$	0,005	0,125	0,253
$\bar{X} \pm t \cdot S_{\bar{X}}$	$0,987 \pm 0,005$	$9,94 \pm 0,125$	$49,78 \pm 0,253$

În continuare s-a studiat posibilitatea aplicării condițiilor stabilite, pentru separarea Ti(IV) în prezența Fe(III), avînd în vedere existența acestuia ca element însoțitor al Ti în zăcămintele. În acest scop, s-a lucrat cu soluții de Ti(IV) $5,2 \cdot 10^{-2}$ M și Fe(III) $5,5 \cdot 10^{-4}$ M.

Pentru mascarea Fe(III) s-a adăugat EDTA.

Separarea Ti(IV) în prezența Fe(III) complexat cu EDTA, s-a realizat cu eficiențe ale separării de 98,2—99%, în timpul de flotatie de 5—10 min., atît pe soluții sintetice cît și pe soluția obținută la dezagregarea unei probe de nisip aluvionar.

Complexarea Fe(III) cu EDTA, asigură o flotatie selectivă a Ti(IV). Spuma analizată nu conține Fe(III).

Concluzii

Cercetările efectuate privind separarea prin flotatie a Ti(IV) cu colectorul NaLS, indică extracții maxime la condițiile optime stabilite și obținerea unei spume dense, ușor prelucrabilă.

Totuși pentru menținerea eficiențelor separării la valori ridicate, ar fi potrivită flotatia unor specii insolubile specifice Ti(IV), care prin captare în solvenți organici să permită spectrofotometrarea directă a stratului colorat de solvenți.

Astfel s-ar crea condiții de specificitate și de sensibilitate a separării, mai bune decît în sistemul Ti(IV)—NaLS.

BIBLIOGRAFIE

1. Duca Al., Stoica L., Bul. Inst. polit. București, Seria Chimie-metalurgie, Tom. XI, nr. 1, ian-martie, 1978.
2. Duval C., Traité de micro-analyse minerale. Ed. Paris, Presses Scientificque internationales (1955).
3. Charlot G., Les methodes de la Chimie analytique (1966).
4. Stoica L., Bejan C., Niculescu I., Metalurgia, 3, 958, 1977.

The Separation by Flotation of Ti (IV) from Dilutied Solutions.

The separation conditions of small amounts of Ti IV, from sulphuric solutions, by flotation, are studied: pH, collector concentration, coligend concentration, gas flow rate, degree of concentration, the separation reproductibility, interference ions.

0.001	0.001	0.001	0.001
0.002	0.002	0.002	0.002
0.003	0.003	0.003	0.003
0.004	0.004	0.004	0.004
0.005	0.005	0.005	0.005
0.006	0.006	0.006	0.006
0.007	0.007	0.007	0.007
0.008	0.008	0.008	0.008
0.009	0.009	0.009	0.009
0.010	0.010	0.010	0.010

În continuare s-a studiat posibilitatea aplicării condițiilor stabilite pentru separarea Ti(IV) în prezența Fe(III), având în vedere existența acestuia ca element însoțitor al Ti în excelențe. În acest scop s-a lucrat în soluții de Ti(IV) $5.2 \cdot 10^{-2}$ M și Fe(III) $5.2 \cdot 10^{-2}$ M.

Pentru masarea Fe(III) s-a adăugat EDTA.

Separarea Ti(IV) în prezența Fe(III) complexat cu EDTA s-a realizat cu eficiențe ale separării de 98.2–99% în timpul de flotatie de 5–10 min., atât pe soluții sintetice cât și pe soluții obținute la dezagregarea unei probe de nisip aluvionar.

Complexarea Fe(III) cu EDTA asigură o flotatie selectivă a Ti(IV). Spuma analizată nu conține Fe(III).

Concluzii

Rezultatele obținute privind separarea prin flotatie a Ti(IV) cu colectorul Nals, indică extracții maxime la condiții optime stabilite și obținute unei spume dense, ușor prelucrabile.

Totuși pentru menținerea eficienței separării la valori ridicate ar fi potrivită flotarea unor specii însoțitoare specifice Ti(IV), care prin cuplarea în soluții organice se pot realiza spectrofotometric direct și indirect colorat de solvent.

Astfel s-ar crea condiții de aplicabilitate și de sensibilitate a separării metalelor din sistemul Ti(IV)–Nals.

1. Sinteză și analiză chimică a combinațiilor

La amestecul format din 0,22 g SbCl_3 și o cantitate variabilă de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și anume : 0,25 g, 0,5 g, 1 g și 1,5 g (corespunzător raportului $\text{SbCl}_3 : \text{FeCl}_3$ de 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4 și 1 : 6) se adaugă 10 ml soluție acid acetică 1 : 1, lăsată să se batoie la rețineră, timp de 3—4 ore.

Separarea combinațiilor se face prin adăugare de amoniac în exces, până la pH = 7. După curățarea de excesul de amoniac, se filtrează și se usucă la 100°C.

C.Z.: 541.41.04.

COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE CONȚINÎND FIER ȘI STIBIU. III

MAGDALENA DINCULESCU, DANIELA LĂCĂTUȘ, GABRIELA SABIN*

În acest articol sînt prezentate și studiate o serie de combinații complexe polinucleare ce conțin fier și stibiu, corespunzătoare următoarelor formule generale : $(\text{NH}_4)_2[\text{SbFe}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OH})_3]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{SbFe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_6]$, $(\text{NH}_4)_5[\text{SbFe}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH})_{12}]$.

Compușii au fost caracterizați prin analiză chimică elementară, spectre electronice și de vibrație și analiză termodiferențială.

Scopul prezentei lucrări îl constituie studiul unor combinații complexe polinucleare pe care fierul trivalent le poate forma cu un element din grupa a V-a principală, respectiv cu stibiul.

Alegerea temei care face obiectul acestei lucrări este justificată de faptul că, deși numărul combinațiilor complexe de acest fel semnalate în literatura de specialitate [1, 2] este foarte mic, studiul lor ridică o serie de probleme structurale interesante. De asemenea, combinațiile complexe polinucleare ce conțin două metale diferite ar putea reprezenta o sursă importantă pentru obținerea oxizilor micști, prezentînd în același timp posibilități de aplicare în cataliză.

Ca primă etapă în acest studiu s-a urmărit caracterizarea din punct de vedere chimic și fizico-chimic a combinațiilor complexe ce se pot forma în sistemul : $\text{FeX}_3 - \text{SbX}_3 - \text{NH}_3$, în care $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$, iar în a doua etapă a studiului s-a încercat posibilitatea folosirii acestor combinații complexe în scopul obținerii de oxizi dubli.

Cu această ocazie au fost separate și caracterizate o serie de combinații complexe polinucleare ce conțin cele două elemente, fier și stibiu, care corespund următoarelor formule generale : $(\text{NH}_4)_2[\text{SbFe}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OH})_3]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{SbFe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_6]$, și $(\text{NH}_4)_5[\text{SbFe}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH})_{12}]$.

Combinațiile obținute au fost caracterizate prin analiză chimică elementară, spectre electronice și de vibrație, analiză termogravimetrică.

Manuscris prelat redacției la data de 27 iunie 1978.

* Asistent dr. Catedra Chimie anorganică ; Studentă ; Studentă Facultatea de Utilaje și Industria Proceselor chimice.

Partea experimentală

1. Sinteza și analiza chimică a combinațiilor

La amestecul format din 0,22 g SbCl_3 și o cantitate variabilă de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și anume : 0,25 g, 0,5 g, 1g și 1,5 g (corespunzător raportului $\text{SbCl}_3 : \text{FeCl}_3$ de 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4 și 1 : 6) se adaugă 10 ml soluție acid acetic 1 : 1, lăsându-se pe baie de apă la refluxare, timp de 3–4 ore.

Separarea compuşilor se face prin adăugare de amoniac picătură cu picături, până la $\text{pH} = 7$. După circa o jumătate de oră substanțele separate se filtrează și se spală cu alcool până ce filtratul devine incolor.

Pentru a obține o varietate cât mai mare de combinații complexe, sinteza acestor combinații a fost condusă în condiții experimentale diferite în ceea ce privește raportul molar al componentelor $\text{SbX}_3 : \text{FeX}_3$ și pH -ul mediului de reacție.

În scopul de a stabili contribuția primului parametru, raportul componentelor, s-a menținut constantă cantitatea de sare de stibiu și s-a variat progresiv de la raportul 1 : 1 până la 1 : 6 cantitatea de sare de fier. Pentru al doilea parametru, în urma încercărilor efectuate s-a constatat că randamentul maxim se obține la $\text{pH} = 7-8$, deși compuşii respectivi se pot separa începând chiar de la pH -acid ($= 4$).

Analiza chimică elementară a combinațiilor complexe obținute conduce la următoarele rezultate :

1. $(\text{NH}_4)_2[\text{SbFe}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OH})_3]$: calculat : Fe, 10,03 ; Sb, 21,86 ; N, 4,97 ; C, 21,50 ; găsit : Fe, 10,66 ; Sb, 22,15 ; N, 4,52 ; C, 21,10 %.
2. $(\text{NH}_4)_3[\text{SbFe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_6]$: calculat : Fe, 15,40 ; Sb, 17,81 ; N, 5,66 ; C, 19,43 ; găsit : Fe, 15,49 ; Sb, 18,32 ; N, 5,01 ; C, 19,11 %.
3. $(\text{NH}_4)_5[\text{SbFe}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH})_{12}]$: calculat : Fe, 20,23 ; Sb, 11,02 ; N, 6,31 ; C, 17,34 ; găsit : Fe, 20,68 ; Sb, 11,38 ; N, 5,72 ; C, 16,98 %.

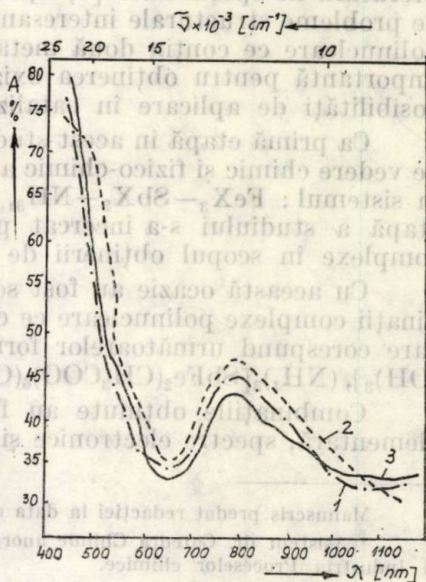
2. Spectre electronice

Studierea spectrelor electronice în reflexie înregistrate pentru toate combinațiile sintetizate au arătat că stereo-chimia cea mai probabilă a combinațiilor complexe polinucleare ce conțin fier și stibiu corespunde unei structuri octaedrice în care fierul este hexacoordinat iar stibiul, tetracoordinat.

Pentru ilustrare, în figura 1 sunt redată spectrele electronice în reflexie ale acestor combinații.

Figura 1 : Spectrele electronice în reflexie ale combinațiilor :

1. $(\text{NH}_4)_2[\text{SbFe}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OH})_3]$;
2. $(\text{NH}_4)_3[\text{SbFe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_6]$;
3. $(\text{NH}_4)_5[\text{SbFe}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH})_{12}]$.



Interpretarea acestor spectre s-a făcut pe baza diagramelor Tanabe Sugano ținând seama de configurațiile d^n ale ionilor considerați. Banda prezentă în toate aceste spectre la circa 780 nm., atribuită tranziției ${}^4T_{1F} \leftarrow {}^6A_{1g}$ indică pentru toate aceași structură octaedrică ca cea mai probabilă.

3. Spectre I.R.

Pentru confirmarea formulărilor atribuite combinațiilor sintetizate au fost de asemenea înregistrate spectrele lor de vibrație. Studiarea acestor spectre furnizează date privind modul de coordinare al ligandului acetat ca și prezența celorlalți ioni în sfera de coordinare sau în afara ei.

În tabelul 1 sint prezentate frecvențele I.R. caracteristice și atributele lor posibile :

Tabelul 1

Frecvența I.R. caracteristice ale compuşilor obţinuţi (cm^{-1})

Combinatia	CH_3COO^-		OH^- hidroxocompleși		NH_4Cl	
	$\nu_{\text{AS(OCO)}}$	$\nu_{\text{S(OCO)}}$	ν_{OH}	$\delta_{\text{M-OH}}$	ν_{NH_3}	$\delta_{\text{S(NH}_3)}$
NH_4Cl	—	—	—	—	3158	1403
OH^- (hidroxocompleși)	—	—	3200— 3500	970— 1100	—	—
CH_3COONa	1578	1414	—	—	—	—
$(\text{NH}_4)_2[\text{SbFe}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OH})_3]$	1582	1401	3415	1040	3161	1401
$(\text{NH}_4)_3[\text{SbFe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_6]$	1584	1403	3410	1034	3172	1403
$(\text{NH}_4)_5[\text{SbFe}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH})_{12}]$	1584	1401	3412	1027	3168	1401

Examinarea datelor cuprinse în acest tabel conduce la următoarele constatări :

— prezența în spectre a benzilor caracteristice anionului acetat funcționind ca ligand monodentat.

Modul de coordinare a acestui ligand s-a stabilit ținând seama de poziția vibrației de valență ν_{COO} (simetric și asimetric) și anume, frecvența vibrației simetrice scade iar a celei asimetrice crește, așa cum indică datele din literatură [3].

— prezența în aceste spectre a frecvențelor caracteristice modurilor de vibrație ale grupării oxidril [4].

— existența benzilor atribuite modurilor de vibrație ale ionului NH_4^+ [5]. Dintre modurile de vibrație caracteristice acestuia se poate face o atribuire certă numai pentru banda de la 3158 cm^{-1} atribuită vibrației $\nu_{\text{(NH}_3)}$. Atribuirea benzii de la 1403 cm^{-1} caracteristică vibrației de deformare $\delta_{\text{(NH}_3)}$ nu este sigură deoarece ea poate fi datorată fie acestei vibrații, fie vibrației de valență $\nu_{\text{COO(s)}}$ a acetatului.

4. Analiza termică

Pentru a se obține date privind stabilitatea termică a combinațiilor complexe sintetizate și a produșilor rezultați prin descompunerea lor au fost înregistrate derivatogramele a doi dintre compuși (figurile 2 și 3).

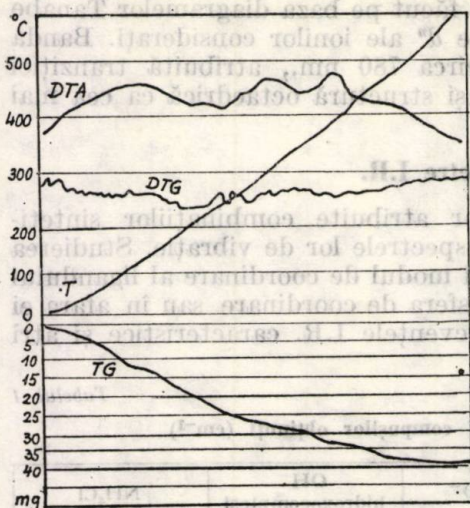


Figura 2 : Derivatograma combinației :
 $(\text{NH}_4)_2[\text{SbFe}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OH})_3]$

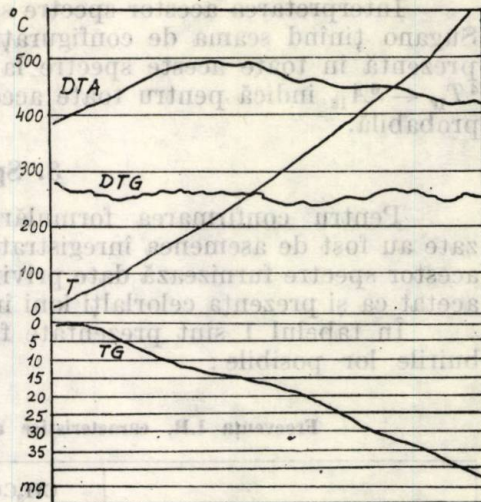


Figura 3 : Derivatograma combinației :
 $(\text{NH}_4)_3[\text{SbFe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_6]$

Rezultatele obținute au fost interpretate în sensul stabilirii posibilităților de folosire a acestor combinații la obținerea unor oxizi dubli, cu compoziție bine definită. Astfel, datele prezentate în tabelul 2 indică o bună concordanță între pierderile în greutate per mol de compus determinate din termograme și cele teoretice.

Tabelul 2

Rezultatele analizei termogravimetrice

Combinația	Reziduu presupus	Masa probei (mg)	Pierdere totală (mg/mol)	
			Teoretic	Practic
$(\text{NH}_4)_2[\text{SbFe}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OH})_3]$	FeSbO_3	65,2	38,79	39
$(\text{NH}_4)_3[\text{SbFe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_6]$	$\text{Fe}_4\text{Sb}_2\text{O}_9/2$	71,2	41,80	42

Aceste rezultate precum și analiza chimică elementară a reziduiilor (tabel 3) conduc la ideea că ar fi posibil ca prin calcinarea combinațiilor complexe la temperaturi nu prea ridicate (sub 600°C) să se obțină oxizii dubli presupuși.

Tabelul 3

Analiza chimică a reziduiilor

Combinația	Suma oxizi	Fe %	Fe_2O_3 %	Sb %	Sb_2O_3 %
$(\text{NH}_4)_2[\text{SbFe}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OH})_3]$	40,50	10,33	14,62	20,76	24,85
$(\text{NH}_4)_3[\text{SbFe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_6]$	41,29	15,11	21,56	16,47	19,03
$(\text{NH}_4)_5[\text{SbFe}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH})_{12}]$	42,09	20,24	28,91	11,01	12,72

5. Măsurători crioscopice și de conductibilități electrice moleculare

5. Măsurătorile crioscopice și de conductibilități electrice moleculare ar fi întregit datele necesare caracterizării acestor combinații dar asemenea determinări nu au putut fi efectuate din cauza solubilității reduse și hidrolizei compușilor.

6. Tehnici de lucru

— Spectrele electronice au fost înregistrate la temperatura camerei folosind un spectrofotometru VSU₂, iar ca referință oxid de magneziu.

— Spectrele în I.R. s-au obținut cu ajutorul unui spectrofotometru UR₂₀ folosind tehnica pastilării cu bromură de potasiu.

— Analiza termogravimetrică și termodiferențială a fost efectuată la un derivatograf Paulik-Paulik-Erdey.

Concluzii

În studiul efectuat s-a urmărit în primul rînd stabilirea condițiilor de obținere a unor combinații complexe polinucleare noi care să conțină două metale diferite, iar în al doilea rînd, caracterizarea lor prin metode chimice și fizico-chimice.

De asemenea s-a încercat posibilitatea de aplicare a unora dintre aceste combinații la obținerea de oxizi dubli de compoziție stoechiometrică bine definită și reproductibilă în care raportul dintre cele două metale este același cu cel din combinația de la care s-a plecat.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Dinculescu, Bul. Inst. Politehnic București, 4, 84, 1978
2. M. Brezeanu și M. Dinculescu, Revista de Chimie, 28, 9, 850 (1977).
3. N. F. Curtis, J. Chem. Soc., 1579 (1968).
4. L. J. Bellamy The Infrared Spectra of Complex Molecules New-York, p. 108, (1963).
5. K. Nakamoto The Infrared Spectra of Inorganic Compounds New-York, p. 143, (1963).

Polynuclear Complex Compounds Containing Iron and Antimony. III

In this work are presented and studied a series of polynuclear complex compounds containing iron and antimony corresponding to the following general formulas: $(\text{NH}_4)_2[\text{SbFe}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OH})_3]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{SbFe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_6]$, $(\text{NH}_4)_5[\text{SbFe}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH})_{12}]$.

The compounds have been characterized by elemental chemical analyses, I.R. and electronic spectra and thermodifferential analyses.

5. Măsurători eroscopice și de conductibilități electrice moleculare

5. Măsurătorile eroscopice și de conductibilități electrice moleculare au în majoritatea cazurilor caracteristică acestor combinații dar asmenen determinări nu au putut fi efectuate din cauza solubilității reduse și hidrolizei compuşilor.

6. Tehnici de lucru

— Spectrele electronice au fost înregistrate la temperatura camerei folosind un spectrofotometru VSU, iar ca referință oxid de magneziu.
— Spectrele în I.R. s-au obținut cu ajutorul unui spectrofotometru UR₁₀ folosind tehnica pastilării cu bromură de potasiu.
— Analiza termogravimetrică și termochimică a fost efectuată în un derivatograf Paulik-Paulik-Erdely.

Concluzii

În studiul efectuat s-a arătat în primul rând stabilirea condițiilor pentru obținerea a unor combinații complexe polimerice noi care să conțină două metale diferite, iar în al doilea rând, caracterizarea lor prin metode chimice și fizico-chimice.

De asemenea s-a încercat posibilitatea de aplanare a unor dintre aceste combinații la obținerea de oxizi dubli de compoziție stoichiometrică bine definită și reproducibilă în care raportul dintre cele două metale este același cu cel din combinația de la care s-a plecat.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Dinulescu, Bul. Inst. Politehnica București, 4, 84, 1978.
2. M. Dinulescu și M. Dinulescu, Revista de Chimie, 28, 9, 850 (1977).
3. N. M. Curcio, J. Chem. Soc., 1579 (1968).
4. L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules New-York, p. 108, (1958).
5. R. Nakamoto, The Infrared Spectra of Inorganic Compounds New-York, p. 143, (1963).

Polynuclear Complex Compounds Containing Iron and Antimony. III

In this work are presented and studied a series of polynuclear complex compounds containing iron and antimony corresponding to the following general formulas: $(\text{NH}_4)_2[\text{Sb}_2(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH})_2]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Sb}_2(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH})_2]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Sb}_2(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH})_2]$. The compounds have been characterized by elemental chemical analysis, I.R. and electronic spectra and thermochimical analysis.

C.Z.: 543.062

DETERMINAREA COMPLEXONOMETRICĂ A ROMERGANULUI ÎN COMPLECȘI TIOCIANICI CU METALELE TRANZIȚIONALE DIN SUBGRUPA II-a

VIORICA CIMPU *

Pentru determinarea romerganului, pot fi folosite cu rezultate bune, sărurile de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , în prezența ionului SCN^- . Combinațiile complexe rezultate se separă prin filtrare, iar excesul de cationi se titrează cu complexon 111 (EDTA- Na_2).

Metoda prezintă avantajul că este rapidă și exactă, permițând determinarea unor cantități mici de romergan (mg).

Romerganul este un produs farmaceutic, derivat de la fenotiazină cu largă întrebuințare în terapeutică sistemului nervos.

Pentru determinarea sa cantitativă, literatura de specialitate propune o serie de metode: gravimetrice [1, 2], spectrofotometrice [3, 4, 5], cromatografice [6, 7], polarografice [8, 9] ș.a.

Spre deosebire de metodele fizico-chimice, indicate mai sus, metodele complexonometrice, bazate pe formarea unor complecși insolubili ai romerganului cu diferiți cationi și retitrarea excesului acestora cu complexon, sint mai rapide și mai precise.

Pentru complexarea romerganului, Gramberg [10] a folosit soluție de 0,05 M $HgCl_2$, iar precipitatul obținut a fost dizolvat într-o soluție de 0,05 M EDTA, retitrându-se excesul cu un alt cation.

Metode asemănătoare au folosit pentru precipitarea cantitativă a romerganului iodocadmiat $[CdI_4]^{2-}$ [11] sau acetat de Zn [12]. Excesul de cationi a fost titrat în acest caz cu soluție de 0,05 EDTA în prezența violetului de pirocatehină ca indicator.

Heinrich K și Pfeifer S [13] descriu o metodă complexonometrică cu utilizarea reineckatului de amoniu ca agent de complexare, urmată de titrarea Cr^{3+} în exces, complexonometric.

Wasilewska L [14] propune o metodă asemănătoare, în care se folosește ca reactiv de precipitare acidul silico-wolframic. Complexul respectiv cu romerganul este dizolvat apoi în complexon III, a cărui exces este titrat cu o soluție de $Bi(NO_3)_3$.

Manuscris predat redacției la data de 13 februarie 1978.

* Asistent ing. Catedra Chimie fizică, tehnologie electrochimică și chimie generală.

În prezenta lucrare, sînt propuse trei metode complexonometrice pentru determinarea romerganului, prin complexarea acestuia cu sărurile de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} în prezența tiocianatului de potasiu.

Pe baza datelor de literatură și a rezultatelor experimentale propunem pentru combinațiile complexe obținute, următoarele formule: $(Rom\ H)_2 [Zn(SCN)_4]$, $(Rom\ H)_2 [Cd(SCN)_4]$, $[Hg\ Rom(SCN)_2]$

Partea experimentală

Reactivi: soluție 0,0025, 0,0125 și 0,025 M

de romergan bimaleat

soluții 0,05, 0,25 și 0,5 M, $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$

soluții 0,05, 0,25 și 0,5 M $CdSO_4 \cdot 8\ H_2O$

soluții 0,05, 0,25 și 0,5 M, $Hg(NO_3)_2 \cdot 1/2\ H_2O$

soluții 0,05, 0,25 și 0,5 M, KSCN

1. Prepararea combinațiilor complexe

Peste o soluție de $ZnSO_4$, $CdSO_4$ și $Hg(NO_3)_2$ de concentrațiile indicate mai sus, s-au adăugat cantități cunoscute de soluții de romergan maleat în concentrații 1/20 față de reactivii de precipitare și soluții de KSCN de aceeași concentrație.

După o agitare intensă, s-a adus precipitatul obținut în balon cotate de 100 ml, cu apă. O cotă parte s-a filtrat și apoi s-a titrat complexometric, Me^{2+} în exces. Compușii tiocianici ai romerganului cu Zn^{2+} și Cd^{2+} sînt de culoare albă, iar cei cu Hg^{2+} , roz.

Sînt insolubili în apă.

2. Dozarea romerganului cu sulfat de zinc

Într-un balon cotate de 100 ml, s-au introdus 5 ml soluție $ZnSO_4$, 0,05, 0,025 și 0,5 M, peste care s-au adăugat cantități cunoscute de soluții de romergan maleat de concentrație 0,0025, 0,0125 și respectiv 0,025 M. După adăugarea a 20 ml soluție KSCN de aceeași molaritate cu soluția de sare, s-a completat la semn cu apă distilată. S-a agitat 5–10 minute și s-a filtrat pe un filtru cantitativ. Din filtrat s-au extras cu ajutorul unei pipete 5 ml probă și s-a transferat într-un balon de titrare. După diluare, s-a adus la $pH = 10$, cu o soluție tampon (NH_4OH și NH_4Cl) s-a adăugat indicator negru eriocrom și s-a titrat cu o soluție de complexon 0,01 M, pînă la viraj albastru.

Cantitatea de romergan se deduce cu ajutorul formulei:

$$m = [G - 0,6538 \text{ v.f.}] 8,6876 \quad (1)$$

în care:

m — mg romergan

G — mg Zn^{2+} din soluția inițială

v — ml complexon 0,01 M utilizați la titrare

f — factorul soluției de complexon

0,6538 — mg Zn^{2+} corespunzătoare la 1ml complexon III

8,6876 — factor de conversie a Zn^{2+} în romergan.

Rezultatele determinărilor sînt consemnate în tab. 1 (a, b, c).

Tabela 1 a

Soluție 0,0025 M Romergan cu 5 ml $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,05 M și 20 ml KSCN 0,05 M

Volumul soluției de Romergan	Cantitatea cu Zn^{2+}				Cantitatea de Romergan		Eroare %	
	ml	în soluție mg	în exces mg	reacționată		în sol. mg		determi- nată mg
				practic mg	teoretic mg			
10	16,35	15,52	0,83	0,82	7,10	7,20	+ 1,40	
20	16,35	14,71	1,64	1,63	14,2	14,25	+ 0,35	
30	16,35	13,89	2,46	2,45	21,3	21,47	+ 0,80	
40	16,35	13,07	3,28	3,27	28,4	28,49	+ 0,30	

Tabela 1 b

Soluție 0,0125 M Romergan cu 5 ml $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,25 M și 20 ml KSCN 0,25 M

Volumul soluției de Romergan ml	Cantitatea de Zn^{2+}				Cantitatea de Romergan		Eroare %
	în soluție mg	în exces mg	reacționată		în soluție mg	determi- nată mg	
			practic mg	teoretic mg			
10	81,73	77,70	4,03	4,08	35,5	36,01	+ 1,40
20	81,73	73,50	8,18	8,17	71	71,40	+ 0,55
30	81,73	69,33	12,40	12,25	106,5	107,82	+ 1,23
40	81,73	65,38	16,35	16,34	142	141,998	+ 0,03

Tabela 1 c

Soluție 0,025 M Romergan cu 5 ml $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ și, 0,5 M și 20 ml KSCN 0,5 M

Volumul soluției de Romergan ml	Cantitatea de Zn^{2+}				Cantitatea de Romergan		Eroare %
	în soluție mg	în exces mg	reacționată		în soluție mg	determi- nată mg	
			practic mg	teoretic mg			
10	163,45	155,21	8,24	8,17	71	71,58	+ 0,81
20	163,45	147,10	16,35	16,34	142	142,04	+ 0,03
30	163,45	138,66	24,79	24,51	213	215,36	+ 1,10
40	163,45	130,76	32,69	32,68	284	283,09	- 0,03

3. Dozarea romerganului cu CdSO_4

Se lucrează ca în metoda precedentă și se calculează cantitatea de romergan exprimată în mg cu formula:

$$m = [G - 1,1241 \text{ v.f.}] 5,0529 \quad (2)$$

în care notările sînt aceleași ca în formula (1) afară de factorii de transformare:

1,1241 — mg Cd^{2+} corespunzătoare la 1 ml complexon III 0,0 M

5,0529 — factor de conversie a Cd^{2+} în romergan

Rezultatele determinărilor sînt cuprinse în tabelele 2 (a, b, c.)

Tabela 2 a

Soluție 0,0025 M Romergan cu 5 ml CdSO_4 0,05 M și 20 ml KSCN 0,05 M.

Volumul soluției de Romergan ml	Cantitatea de Cd ²⁺				Cantitatea de Romergan		Eroare %
	în soluție mg.	în exces mg	reacționată		în soluție mg	determi- nată mg	
			practic mg	teoretic mg			
10	28,10	26,70	1,40	1,405	7,1	7,074	−0,42
20	28,10	25,30	2,80	2,81	14,2	14,14	−0,42
30	28,10	23,89	4,21	4,215	21,3	21,27	−0,13
40	28,10	22,48	5,62	5,62	28,4	28,39	−0,03

Tabela 2 b

Soluție 0,0125 M Romergan cu 5 ml CdSO_4 0,25 M și 20 ml KSCN 0,25 M

Volumul soluției de Romergan ml	Cantitatea de Cd ²⁺				Cantitatea de Romergan		Eroare %
	în soluție mg	în exces mg	reacționată		în soluție mg	determi- nată mg	
			practic mg	teoretic mg			
10	140,50	133,48	7,02	7,025	35,5	35,47	−0,08
20	140,50	126,46	14,04	14,05	71,0	70,94	−0,08
30	140,50	119,15	21,35	21,075	106,5	107,88	+1,29
40	140,50	112,41	28,09	28,10	142	141,93	−0,04

Tabela 2 c

Soluție 0,025 M Romergan cu 5 ml CdSO_4 0,5 M și 20 ml KCSN 0,5 M

Volumul soluției de Romergan ml	Cantitatea de Cd ²⁺				Cantitatea de Romergan		Eroare %
	în soluție mg	în exces mg	reacționată		în soluție mg	determi- nată mg	
			practic mg	teoretic mg			
10	281	266,97	14,03	14,05	71	70,89	−0,15
20	281	252,92	28,105	28,1	142	142,011	−0,08
30	281	238,30	42,60	42,15	213	215,25	+1,05
40	281	224,82	56,18	56,20	284	283,87	−0,04

4. Dozarea romerganului cu $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

Se lucrează ca în cazurile anterioare până la filtrarea precipitatului. Dozarea Hg^{2+} se face indirect. Peste 5 ml soluție extrași din balonul cotat, se adaugă 20 ml complexon III 0,01 M, soluție tempon pentru corectarea pH-ului la valoarea 10, eriocrom negru T și se titrează cu o soluție de ZnSO_4 0,01 M la viraj violet.

Formula după care se calculează cantitatea de romergan, exprimată în mg, este :

$$m = [G - 2,006 \text{ v.f.}] 1,4157 \quad (3)$$

2,006 — mg Hg^{2+} corespunzătoare la 1 ml complexon III 0,01 M

1,4157 — factor de conversie a Hg^{2+} în romergan

(la un atom gram, corespunde 1 mol de romergan)

Rezultatele determinării sînt date în tabelele 3 (a, b, c).

Tabela 3 a

Soluție 0,0025 M Romergan cu 5 ml soluție $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M și 20 ml soluție KCSN 0,05 M

Volumul soluției de Romergan ml	Cantitatea de Hg^{2+}				Cantitatea de Romergan		Eroare %
	în soluție mg	în exces mg	reacționată		în soluție mg	determi- nată mg	
			practic mg	teoretic mg			
10	50,15	45,14	5,105	5,015	7,1	7,09	− 1,4
20	50,15	40,12	10,03	10,03	14,2	14,19	− 0,07
30	50,15	34,90	15,25	15,04	21,3	21,59	+ 1,31
40	50,15	30,09	20,60	20,06	28,4	28,39	− 0,04

Tabela 3 b

Soluție 0,0125 M Romergan cu 5 ml sol. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 M și 20 ml sol. KSCN 0,25 M

Volumul soluției de Romergan ml	Cantitatea de Hg ²⁺				Cantitatea de Romergan		Eroare %
	în soluție mg	în exces mg	reacționată		în soluție mg	determinată mg	
			practic mg	teoretic mg			
10	250,75	225,65	25,10	25,07	35,5	35,53	+ 0,14
20	250,75	200,6	50,15	50,15	71	70,99	— 0,014
30	250,75	174,52	76,23	75,22	106,5	105,91	— 0,55
40	250,75	151,45	99,30	100,29	142	140,58	— 1,00

Tabela 3 c

Soluție 0,025 M Romergan cu 5 ml $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 M și 20 ml KSCN 0,5 M

Volumul soluției de Romergan ml	Cantitatea de Hg ²⁺				Cantitatea de Romergan		Eroare %
	în soluție mg	în exces mg	reacționată		în soluție mg	determi- nată mg	
			practic mg	teoretic mg			
10	501,50	451,35	50,15	50,147	71	70,99	—0,01
20	501,50	401,20	100,30	100,29	142	141,99	—0,07
30	501,50	349,04	152,46	150,44	213	215,83	+1,32
40	501,50	304,90	197,60	200,59	284	280	—1,40

Concluzii

Pentru determinarea romerganului, se pot utiliza cu rezultate bune, sărurile metalelor tranziționale din subgrupa II-a.

După precipitarea și filtrarea compușilor respectivi ai romerganului, se titrează excesul de Zn^{2+} și Cd^{2+} direct cu complexon III 0,01 M în prezență de eriocrom negru T la pH = 10.

Hg^{2+} se titrează indirect, prin adausul unui exces de complexon III și retitrarea acestuia cu o sare de zinc.

Metoda are avantajul că este rapidă, foarte precisă și permite dozarea unor cantități relativ mici de romergan de ordinul 7,2—284 mg.

BIBLIOGRAFIE

1. Mares K., Stejkal I., Ceskosevn. Farmac. 11,354 (1962).
2. Pomazanska T, ș.a., Bul. Inst. Lekow 11, 284, 1964.
3. Rieder H. P., Med. exp. (Basel) 3, 353 (1960).
4. Milne J., J. Amer. pharm. Assoc. 48, 117, 1959.

5. Spacu P. și Antonescu A. Studii și cercetări Chimice (Buc) 8, 591, 1960.
6. Beckett A. H., Cury S. H., Nature (London), 186, 775, 1960.
7. Philibert H., Bull. Soc. Pharmac. Marseille 4, 183, 1955.
8. Dusinsky G., Farmac. Obzov 33, 296, 1964.
9. Usami S., Japan. Analyst. 10, 137, 1961.
10. Gramberg K. s. a., Acta pharm. jugosl., 14, 17, 1964.
11. Dembinski Brunon, Farm. Pol., 28(9), 889—93, 1972.
12. Dembinski Brunon, Farm. Pol., 30(5), 423—9, 1974.
13. Heirich K, Pfeifer I., Pharmazie, 19, 630, 1964.
14. Wasilewska L., Acta polon. pharmac. 20, 211, 1962.

Die komplexometrische Bestimmung des Phenothiazins in den komplexkombinationen mit SCN und Kationen aus der zweiten grupen (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+})

Für die Bestimmung des Phenothiazins können mit guten Erfolgen, Zn, Cd, und Hg, Salze, in Gegenwart von SCN^- benutzt werden.

Die erhaltenen komplexe Kombinationen werden durch Filtrierung entfernt und wird der Überschuß von Kationen mit Komplexon 111 ($EDTA-Na_2$) titriert.

Das Verfahren hat den Vorteil, daß es schnell und genau ist und erlaubt die Bestimmung kleiner Mengen Phenothiazin.

5. Spach P. & Anheuser A. Stuhl si erachtet Chemie (Bud) 8, 591, 1960.
6. Beckel A. W., Gup S. M., Nature (London), 186, 775, 1960.
7. Pribben W., Bull. Soc. Pharm. Marseille 1, 183, 1955.
8. Durnsky G., Pharm. Opov. 33, 206, 1961.
9. Uami S., Japan. Analyst. 10, 137, 1961.
10. Gremberg K. & o., Acta pharm. Jussel. 14, 17, 1961.
11. Dombinski Brunon, Farm. Pol., 28(9), 889-93, 1972.
12. Dombinski Brunon, Farm. Pol., 30(5), 423-6, 1974.
13. Heisch K., Pfeiffer A., Pharmazie, 19, 630, 1964.
14. Wastanaka A., Acta polon. pharm., 20, 211, 1962.

Die komplexometrische Bestimmung des Phenothalazins in den komplexkompl-
nationen mit SCN⁻ und Kationen aus der zweiten Gruppe (Na⁺, Cd²⁺, Hg²⁺)

Für die Bestimmung des Phenothalazins können mit guten Erfolgen, Na⁺,
Cd²⁺ und Hg²⁺ Salze in Gegenwart von SCN⁻ benutzt werden.
Die erhaltenen komplexe Kombinationen werden durch Fällförmung ent-
fernt und wird der Überschuss von Kationen mit Komplexeon III (EDTA-Na₂)
titriert.
Das Verfahren hat den Vorteil, daß es schnell und genau ist und erlaubt
die Bestimmung kleiner Mengen Phenothalazin.

METALURGIE

C.Z.: 669.14.083

CONTRIBUȚII LA ASIMILAREA UNOR NOI MĂRCI DE OȚELURI RAPIDE

N. GERU, T. DULĂMIȚĂ, M. URSACHE D. CHIRCĂ, M. MARIN, M. BANE*

În lucrare sunt prezentate rezultatele cercetărilor privind posibilitățile de utilizare la performanțe similare a unor noi mărci de oțeluri rapide cu conținuturi mai scăzute de elemente de aliere. Cercetările au urmărit creșterea performanțelor sculelor din oțelurile rapide RP5 și RP9K în comparație cu oțelul RP3 prin noi regimuri de tratament termic și termochimic.

Asimilarea de noi mărci de oțeluri rapide constituie o problemă care se pune și se rezolvă în mod specific, diferit de cea privind asimilarea mărcilor de oțeluri din alte grupe structurale și cu alte destinații. Respectiv, oțelurile rapide au, așa cum arată și denumirea, o destinație bine precizată: fabricarea de scule destinate să lucreze în regimuri de așchiere rapide, caracterizate prin condiții de solicitare în care partea activă (muchia tăietoare) atinge temperaturi de pînă la 650°C. Ca urmare a acestor condiții de solicitare, oțelurile rapide trebuie să asigure sub formă de scule, anumite valori ale caracteristicilor de exploatare (duritate la rece și la cald, rezistență la încovoiere, tenacitate, deformații plastice mici, etc.) și tehnologice (prelucrabilitate, susceptibilitate redusă la supraîncălzire, la deformare și la fisurare, etc.).

Datorită faptului că un asemenea complex de caracteristici se obține numai prin aliere cu conținuturi ridicate de elemente care formează carburi (W, Cr, V, Mo) aceste oțeluri au un preț de cost foarte ridicat. Pe de altă parte, datorită conținutului ridicat de elemente de aliere și a structurii ledeburitice formată la solidificare, oțelurile rapide au prelucrabilitate prin deformare plastică și prin așchiere redusă, costul operațiilor respective, fiind de asemenea ridicat.

Tratamentele termice aplicate oțelurilor rapide sînt de asemenea dificile, necesitînd utilaje și materiale speciale, acestea avînd o pondere însemnată în prețul de cost.

Din cele de mai sus rezultă că, deși sînt destinate fabricării unei grupe specializate de produse (scule pentru așchiere rapidă) oțelurile rapide trebuie caracterizate în mod specific prelucrărilor pentru obținerea sculelor și tratamentului termic aplicat, precum și după tipodimensiunile sculelor care vor fi fabricate din aceste oțeluri.

Manuscris predat redacției de data de 15 noiembrie 1978.

* Prof. dr. ing.; Prof. dr. ing.; Șef. lucrări dr. ing.; Șef. lucrări ing.; Șef. lucrări ing.; Asistent ing. Catedra de metalurgie fizică.

Materialele cercetate, tratamentele aplicate și metodele de cercetare

Au fost cercetate materiale din mărcile de oțeluri rapide RP5, RP9 și RP9K, precum și oțelul rapid clasic RP3., luat ca termen de comparație. Compoziția chimică a acestor oțeluri este dată în tabelul 1.

— Compoziția chimică a materialelor cercetate.

Tabelul 1

marca oțel	C %	Mn %	Si %	Cr %	Mo %	V %	W %	S %	P %	Co %
RP3	0,74	0,23	0,20	4,26	0,52	1,16	18,38	0,014	0,015	—
RP5	0,80	0,34	0,23	4,06	4,88	1,93	7,00	0,014	0,015	—
RP9	1,10	0,33	0,37	4,02	2,40	2,20	8,50	0,017	0,020	—
RP9K	1,26	0,35	0,27	4,12	2,05	2,57	8,75	0,003	0,003	4,15

Din oțelurile cercetate s-au confecționat cuțite de strung și probe pentru cercetarea în laborator, care au fost tratate simultan. Regimurile de tratament termic utilizate sînt trecute în tabelele 2, 3, 4 și 5, unde sînt trecute și rezultatele experimentale.

Pe probe s-au făcut determinări de austenită reziduală și de duritate, iar pe cuțite s-a determinat rezistența la uzare, apreciată prin măsurarea cantității de șpan între două ascuțiri.

În cazul cuțitelor din RP3, RP5 și RP9 s-au așchiat probe recoapte din oțel rapid RP3 cu duritate de 245 HB, iar în cazul cuțitelor din RP9K, au fost așchiate probe în stare recoaptă din OLC15, OLC45 și VSCW20. Toate determinările de rezistență la uzare au fost efectuate în condiții similare. Rezultatele acestor determinări sînt deasemenea trecute în tabelele 2, 3, 4 și 5, împreună cu celelalte rezultate experimentale.

Tabelul 2 (RP3)

— Regimurile de tratament termic și rezultatele experimentale pentru sculele și probele din oțel rapid RP3.

Călire în ulei		Revenire			Austenită reziduală %	Duritate HRC	Rezistență la uzare Kg șpan
tempe- ratură °C	durată min.	temperatură °C	nr. de reveniri	Durata min.			
1	2	3	4	5	6	7	8
1260	3	560	3	60	37,8	61,0	
		580	3	60	6,6	62,5	0,380
		640	3	15	6,48	63,5	0,380
		700	3	10	4,16	64,0	0,410
1280	3				2,30	58,0	0,110
					45,6	60,0	
		560	3	60	8,3	65,0	0,560
		580	3	60	8,08	66,0	0,565
1300	3	640	3	15	5,8	65,0	0,565
		700	3	10	3,11	59,0	0,110
					51,02	62,0	
		460	3	60	10,6	64,0	0,550
1300	3	580	3	60	9,4	65,0	0,580
		640	3	15	7,14	65,0	0,565
		700	3	10	4,28	57,0	0,105

Tabelul 3 (RP5)

— Regimurile de tratament termic și rezultatele experimentale pentru sculele și probele din oțel rapid RP5.

Călire în ulei		Revenire			Austenită reziduală %	Duritate HRC	Rezistență la uzare Kg șpan
austenitizare		temperatură °C	nr. de reveniri	Durata min.			
tempe- ratură °C	durata min.						
1	2	3	4	5	6	7	8
1180	3	560	3	60	38,5	61,0	
		580	3	60	6,9	62,0	0,280
		640	3	15	6,8	62,5	0,300
		640	3	15	5,85	59,0	0,092
		700	3	10	1,88	58,0	0,092
1200	3	560	3	60	42,8	62,6	
		580	3	60	6,35	64,0	0,490
		640	3	15	6,3	64,5	0,520
		640	3	15	5,2	64,5	0,535
		700	3	10	3,12	56,0	0,058
1230	3	560	3	60	48,8	62,6	
		580	3	60	7,28	63,0	0,410
		640	3	15	6,98	62,5	0,385
		640	3	15	6,61	63,0	0,420
		700	3	10	3,51	57,0	0,072

Tabelul 4 (RP9)

— Regimurile de tratament termic și rezultatele experimentale pentru sculele și probele din oțel rapid RP9.

Călire în ulei		Revenire			Austenită reziduală %	Duritate HRC	Rezistență la uzare Kg șpan
austenitizare		temperatură °C	nr. de reveniri	Durata min.			
tempe- ratură °C	durata min.						
1	2	3	4	5	6	7	8
1180	3	560	3	60	48,7	61	
		580	3	60	8,9	63	0,380
		640	3	15	8,7	62	0,378
		700	3	10	7,2	64	0,420
					4,88	60	0,200
1200	3	560	3	60	49,8	62	
		580	3	60	8,42	56	0,480
		640	3	15	8,16	65	0,520
		700	3	10	8,24	64	0,510
					5,46	57	0,056
1230	3	560	3	60	51,2	61	
		580	3	60	10,1	63	0,210
		640	3	15	9,68	62,5	0,320
		700	3	10	9,28	61	0,258
					7,23	56	0,060

Tabelul 5 (RP9K)

— Regimurile de tratament termic și rezultatele experimentale pentru sculele și probele din oțel rapid RP9K.

Călire în ulei		Revenire			Austenită reziduală %	Duritate HRC	Rezistență la uzare Kg șpan	OLC15	OLC45
Austenitizare		Tempe- ratura °C	nr. de reveniri	Durata min.					
Tempe- ratura °C	Durata min.								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1180	3	540	3	60	37,0	60,0			
		560	3	60	9,66	62,8	3,60	0,71	4,56
		640	3	15	8,28	64,3	3,70	1,97	1,70
		700	3	10	9,83	67,4	4,6	2,36	5,20
1210	3	540	3	60	42,9	61,0			
		560	3	60	15,2	62,0	3,58	0,700	4,60
		640	3	15	6,56	64,5	3,95	2,06	4,60
		700	3	10	4,96	68,3	3,8	2,53	5,40
1204	3	540	3	60	54,5	62,5			
		560	3	60	20,6	63,6	3,7	0,68	4,50
		640	3	15	2,06	64,3	3,7	1,98	4,70
		700	3	10	1,74	68,8	4,68	3,06	5,60
					2,83	49,0			

Tabelul 6

— Regimurile de tratament termic și termochimic pentru sculele și probele din oțelurile RP3 și RP9.

Nr. crt.	Călire		Mediul de călire	Revenire		Cianizare		
	Temperatura °C			Temperatura °C	Timp menținere min	Temperatura °C	Timp menținere min	Mediu de cianizare
	Rp3	Pp9						
1	1280	1200 1230	ulei	560	60	560	60	56 % (NH ₂) ₂ CO 44 % Na ₂ CO ₈
2	1280	1200 1230	ulei	640	15	640	30	
3	1280	1200	b.i 550°	560	60	560	60	
4	1280	1200	b.i 550°	560	60	460	30	
5	1280	1200 1230	ulei	—	—	640	60	
6	1280	1200 1203	ulei	560	60	640	60	

Pentru oțelurile din mărcile RP3 și RP9 au fost făcute și cercetări în scopul înlocuirii, sau mai corect vorbind, combinării ultimei reveniri cu o cianizare. Regimurile de tratament termic și termochimic utilizate în aceste cercetări sînt trecute în tabelul 6. Determinările de variație a durtății pe adîncimea stratului cianizat au fost făcute prin măsurători de microdurate cu piramidă de diamant.

Interpretarea rezultatelor

Analizînd datele experimentale din tabelele 2, 3, 4 și 5, se constată că pentru sculele din oțeluri aparținînd mărcilor cercetate, călirea în trepte se poate înlocui cu succes cu o călire directă în ulei, evident în cazul cînd scula nu prezintă o configurație complicată, la care tendința de deformare, sau fisurare ar fi ridicată.

Din tab. 2 se constată că pentru sculele din oțel RP3, regimul optim de tratament termic constă dintr-o călire de la 1280°C, urmată de trei reveniri la 580°C, care fără diferențe semnificative de caracteristici, pot fi înlocuite cu trei reveniri la 640°C, cu durate de cîte 15 min., în loc de 60 min., cît este necesar la 580°C.

Pentru sculele din RP5 și RP9, așa cum se constată din tab. 3 și 4, cele mai bune caracteristici se obțin după călirea de la 1200°C, urmată de trei reveniri cu durate de cîte 15 min. la 640°C.

În cazul sculelor din oțel RP9K (tab. 5) rezultate optime se obțin prin călire de la 1210°—1240°C, urmată de trei reveniri de cîte 15 min, la 650°C. Se constată deasemenea că pentru așchiera oțelurilor mai moi (OLC15) rezultate mai bune se obțin prin călire de la limita inferioară a intervalului (1210°C), pe cînd pentru așchiera oțelurilor mai dure (OLC45, VSCW20), este preferabilă călirea de la limita maximă a intervalului (1240°C), această comportare fiind legată de corelarea optimă dintre conținutul de austenită reziduală și duritatea sculei.

Așa cum s-a precizat, cercetările au urmărit în continuare ridicarea caracteristicilor sculelor din oțeluri rapide prin combinarea celei de a 3-a reveniri cu un tratament de cianizare în băi de săruri. Aceste cercetări sînt în curs de rezolvare pentru toate tipurile de oțeluri de scule prezentate și în plus pentru RPX și RP4X, în această lucrare fiind prezentate rezultate numai pentru RP3 și RP9, conform schemei de tratament din tabelul 6.

Din figura 1, care prezintă influența condițiilor de călire (în cazul temperaturii optime) asupra microdurtății stratului cianizat, se constată că se obțin rezultate mai bune în cazul lui RP9 decît RP3, iar călirea izotermă poate fi înlocuită fără diferențe semnificative, cu călirea directă în ulei.

Din figurile 2 și 3, care prezintă influența regimului de cianizare asupra microdurtății stratului cianizat, în aceleași condiții de revenire, reiese că rezultate optime se obțin după cianizarea de 1 oră la 640°C, atît la RP3, cît și la RP9. Aceleași concluzii se desprind și din figura 4, care prezintă rezistența la uzare în funcție de regimul de tratament termic.

În figurile 5 și 6 se prezintă influența regimului de revenire și cianizare asupra microdurtății straturilor cianizate pentru probe din RP3 și respectiv RP9 și rezultă faptul că cele mai bune rezultate se obțin

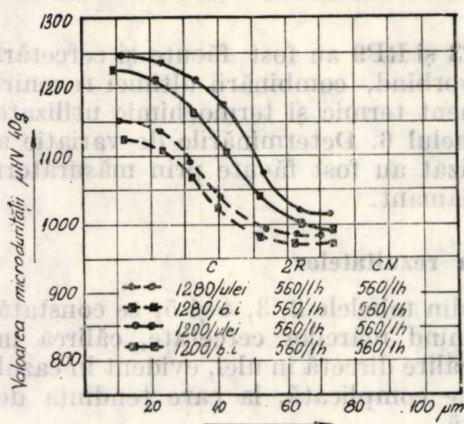


Figura 1. — Influența condițiilor de călire asupra microdureității stratului cianizat. (La temperatura optimă de austenitizare)

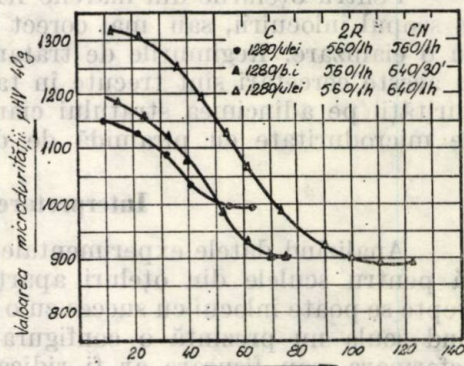


Figura 2. — Influența regimului de cianizare asupra microdureității stratului cianizat, (pentru aceleași condiții de revenire), în cazul probelor din oțel rapid RP3.

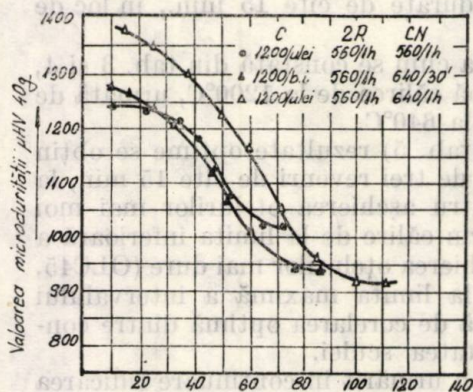


Figura 3. — Influența regimului de cianizare asupra microdureității stratului cianizat, (pentru aceleași condiții de revenire), în cazul probelor din oțel rapid RP9.

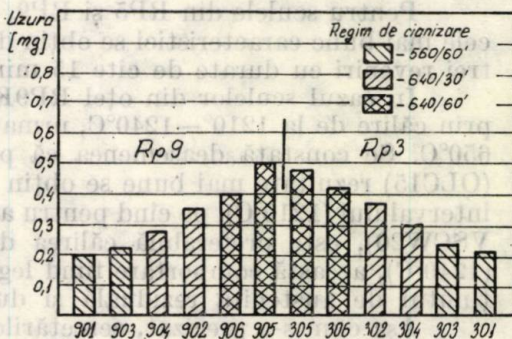


Figura 4. — Influența regimului de tratament termic asupra rezistenței la uzare a sculelor din oțelurile rapide RP3 și RP9.

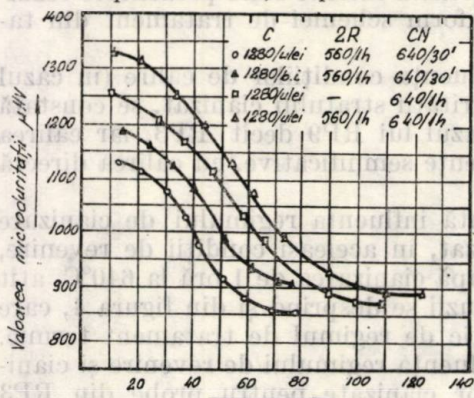


Figura 5. — Influența regimului de revenire și cianizare asupra microdureității straturilor cianizate, în cazul oțelului rapid RP3.

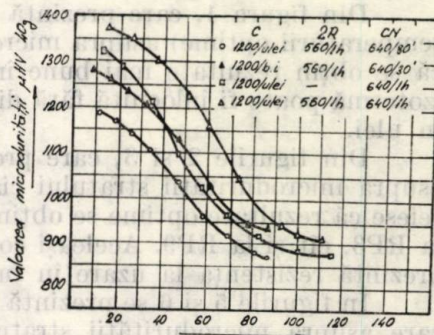


Figura 6. — Influența regimului de revenire și cianizare asupra microdureității straturilor cianizate, în cazul oțelului rapid RP9.

după două reveniri de câte o oră la 540°C, urmate de o cianizare de o oră la 640°C.

Concluzii

— Pentru toate oțelurile cercetate, călirea directă în ulei poate înlocui în majoritatea cazurilor (cu excepția sculelor cu forme foarte complicate) călirea izotermă.

— Revenirile de 1 oră la 560°C pot fi înlocuite cu succes prin reveniri mai scurte (în jur de 15 min.) la 640°C, obținându-se valori relativ mici ale proporției de austenită reziduală, asociate cu valori maxime ale durității.

— Cercetarea microstructurii tuturor oțelurilor analizate, indică o mare asemănare morfologică, iar comportarea în exploatare, arată posibilitatea utilizării cu succes a oțelurilor RP5, RP9 și RP9K, în locul clasicului RP3, care este sensibil mai scump.

— Regimurile optime de tratament termic pentru RP3, RP și RP9, constau dintr-o austenitizare la 1280°C pentru RP3 și respectiv 1200°C pentru RP5 și RP9, și călire directă în ulei urmată de trei reveniri scurte (aproximativ 15 min) la 640°C, iar pentru sculele din oțel RP9K, austenitizare la 1210°—1240°C, diferențiat după materialul care va fi așchiat, urmată fie de călire directă în ulei, fie, pentru sculele foarte pretențioase, de călire izotermă la 550°C, și în continuare trei reveniri scurte (în jur de 15 min.) la 640°C.

— Pentru sculele din oțel RP3 și RP9, pentru care s-au făcut cercetări din acest punct de vedere, o îmbunătățire sensibilă a comportării în exploatare, se obține prin combinarea celei de a 3-a reveniri cu o cianizare de 1 oră la 640°C.

Contribution to the Assimilation of New Labels of Rapid Steels

Into the work are presented the results of the researches concerning the possibilities of use at similar performances of some new marks of rapid steel, with poor contents in elements of alloy.

The researches pursued the growing of the performances of the tools, made in rapid steels, RP5 and RP9K in comparison with the steel RP3 through new thermal treatments and thermochemical treatment.

după două reveniri de câte o oră la 340°C , urmate de o cizăritare de o oră la 640°C .

Concluzii

- Pentru toate oțelurile cercetate, călirea directă în ulei poate înlocui în majoritatea cazurilor (cu excepția sculelor cu forme foarte complicate) călirea izotermă.
- Revenirile de 1 oră la 560°C pot fi înlocuite cu succes prin reveniri mai scurte (în jur de 15 min.) la 640°C , obținându-se valori relativ mici ale proporției de austenită reziduală, asociate cu valori maxime ale distorsiunii.
- Cercetarea microstructurii tuturor oțelurilor analizate, indică o mare asemănare morfologică, iar comportarea în exploatare, atât posibilitățile utilizării cu succes a oțelurilor RP5, RP9 și RP9K, în locul clasicei RP3, care este sensibil mai scump.
- Regimurile optime de tratament termic pentru RP3, RP și RP9, constau dintr-o austenitizare la 1280°C pentru RP3 și respectiv 1200°C pentru RP5 și RP9, și călire directă în ulei urmată de trei reveniri scurte (aproximativ 15 min.) la 640°C , iar pentru sculele din oțel RP9K, austenitizare la 1210°C — 1240°C , difuziune după materialul care va fi așchiat, urmată fie de călire directă în ulei, fie, pentru sculele foarte prețioase, de călire izotermă la 550°C , și în continuare trei reveniri scurte (în jur de 15 min.) la 640°C .
- Pentru sculele din oțel RP3 și RP9, pentru care s-au făcut cercetări din acest punct de vedere, o îmbunătățire sensibilă a comportării în exploatare, se obține prin combinarea celei de a-3-a reveniri cu o cizăritare de 1 oră la 640°C .

Contribution to the Assimilation of New Labels of Rapid Steels

Into the work are presented the results of the researches concerning the possibilities of use at similar performances of some new marks of rapid steel, with poor contents in elements of alloy.

The researches pursued the growing of the performances of the tools, made in rapid steels, RP5 and RP9K in comparison with the steel RP3 through new termical treatments and technological treatment.

C.Z.: 621.78: 546.23; 621.314.634

TRATAMENTUL TERMIC AL SELENIULUI PENTRU REDRESOARE

A. ALOMAN I. A. ISBĂȘESCU*

Se studiază influența tratamentelor termice asupra structurii și proprietăților electrice ale seleniului semiconductor utilizat la fabricarea redresoarelor

Determinări experimentale microscopice și electrofizice au permis stabilirea parametrilor tehnologici optimi pentru cele două tratamente termice aplicate-

Într-o lucrare anterioară [1] s-a scos în evidență că datorită structurii complexe, diverselor transformări structurale și numeroșilor factori care pot influența structura seleniului sint necesare cercetări sistematice pentru stabilirea, înțelegerea, controlul și dirijarea corelațiilor compoziție chimică — elaborare — tratament termic — structură — proprietăți — utilizare tehnică, astfel încât să se realizeze optimizarea tehnologiei și îmbunătățirea performanțelor redresoarelor cu seleniu.

În lucrarea de față se prezintă rezultatele cercetărilor experimentale privind influența tratamentelor termice asupra structurii și caracteristicilor electrice ale celulelor redresoare pe bază de seleniu de tip SV 3.

Schema fluxului tehnologic de fabricație pentru celulele redresoare de tip SV 3 este prezentată în fig. 1.

Pentru obținerea celulei redresoare, de cea mai mare importanță sint operațiile de depunere succesivă a straturilor de bismut, seleniu (aliat

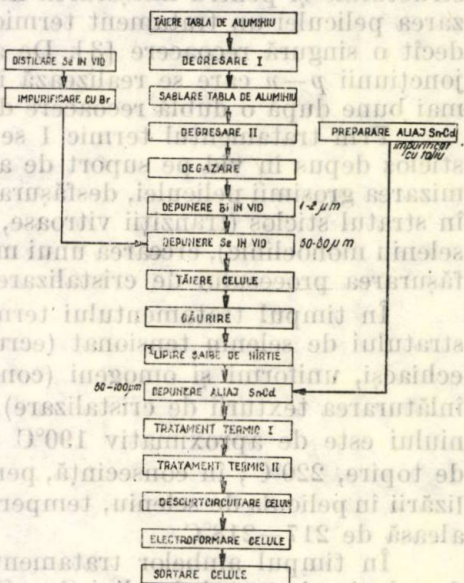


Fig. 1 — Schema fluxului tehnologic pentru fabricarea celulelor redresoare de tip SV3.

Manuscris predat redacției la data de 30 octombrie 1978.

* Conf. dr. ing. Catedra de metalurgia fizică, studiul metalelor și semiconductorilor; ing. Institutul de Cercetări metalurgice.

cu brom) şi aliaj staniu-cadmium (impurificat cu talu), precum şi operaţiile de tratament termic.

Pentru un material semiconductor tratamentul termic este operaţia tehnologică care constă în încălzirea, menţinerea şi răcirea după un anumit program (ciclu) în scopul obţinerii unor anumite proprietăţi electrofizice.

În timpul tratamentului termic se pot modifica: tipul reţelei cristaline, gradul deordonare, densitatea de dislocaţii, concentraţia vacanţelor şi a altor defecte, mărimea şi forma grăunţilor, structura limitelor de grăunţi, concentraţia, mobilitatea şi durata de viaţă a purtătorilor de sarcină, tipul de conductibilitate etc. Unele din modificări sînt cauzate de difuzia impurităţilor şi de interacţiunea lor cu defectele reţelei cristaline.

În fluxul tehnologic pentru fabricarea celulelor redresoare de tip SV 3, pornindu-se de la seleniul sticlos depus în vid, trebuie efectuate două operaţii de tratament termic, două recoaceri care să conducă în final la obţinerea unei pelicule uniforme şi omogene de seleniu cristalin hexagonal de tip p, material policristalin cu grăunţi foarte fini (seleniu microcristalin).

Prin transformarea seleniului sticlos în seleniu hexagonal rezistivitatea scade cu cîteva ordine de mărime, iar rezistivitatea seleniului hexagonal scade odată cu micşorarea grăunţilor [2]. Dacă stratul de seleniu are rezistivitate mică, celula redresoare se încălzeşte mai puţin în timpul funcţionării.

Stratul de seleniu sticlos depus în vid conţine multe imperfecţiuni structurale şi pentru micşorarea numărului de imperfecţiuni şi omogenizarea peliculei un tratament termic de dublă recoacere este mai eficient decît o singură recoacere [3]. De asemenea, caracteristicile electrice ale joncţiunii $p-n$ care se realizează în final în celula redresoare sînt mult mai bune după o dublă recoacere decît după o singură recoacere.

Prin tratamentul termic I se obţine înmuierea peliculei de seleniu sticlos depus în vid pe suport de aluminiu bismutat, subţierea şi uniformizarea grosimii peliculei, desfăşurarea tuturor transformărilor structurale în stratul sticlos (tranziţii vitroase, dezordonări şi ordonări, trecerea prin seleniu monoclinic), crearea unui mare număr de germeni cristalini şi desfăşurarea procesului de cristalizare cu formarea seleniului hexagonal.

În timpul tratamentului termic II are loc recrystalizarea rapidă a stratului de seleniu tensionat (ecruisat) cu formarea unor grăunţi mici, echiacşi, uniformi şi omogeni (concomitent se produce detensionarea şi înlăturarea texturii de cristalizare); temperatura de recrystalizare a seleniului este de aproximativ 190°C [4], foarte apropiată de temperatura de topire, 220°C ; în consecinţă, pentru desfăşurarea completă a recrystalizării în pelicula de seleniu, temperatura tratamentului termic II trebuie aleasă de $217-218^{\circ}\text{C}$.

În timpul ambelor tratamente termice la interfaţa dintre stratul de seleniu şi stratul de aliaj $\text{Sn}-\text{Cd}$ se desfăşoară procesul de sinteză a seleniurii de cadmiu. La contactul $\text{Se}_{(p)}-\text{CdSe}_{(n)}$ se formează stratul de baraj, heterojoncţiunea $p-n$. Electroformarea, aplicată celulelor redresoare după tratamentele termice, definitivează obţinerea joncţiunii cu caracteristicile electrice necesare.

Cercetările experimentale s-au efectuat pe probe provenite din aceeași placă suport de aluminiu cu dimensiunile de $610 \times 204 \times 0,8$ mm³.

Probele de celule redresoare 100×100 mm² au fost supuse tratamentului termic I (recoacere în etuvă) la următoarele temperaturi: 90, 95, 105, 115, 125, 140, 160, 180 și 218°C cu durata de menținere de 2, 3 sau 4 ore.

Probe cu dimensiuni de 20×20 mm², tăiate din cele de mai sus, au fost supuse tratamentului termic II la temperatura de 218°C (într-un cuptor continuu cu bandă transportoare) cu menținere de 10, 25 sau 45 minute.

S-au efectuat studii microscopice după primul tratament termic (fig. 2) și după cele două tratamente termice (fig. 3) pe probe neatacate, în lumină polarizată (mărire 1000 : 1).

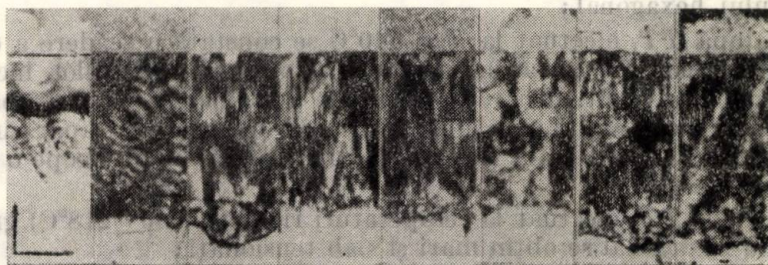


Fig. 2 — Microstructura stratului de seleniu după primul tratament termic efectuat la temperatura de (în ordine de la stînga la dreapta) 80, 95, 105, 115, 125, 140, 180 și 218°C

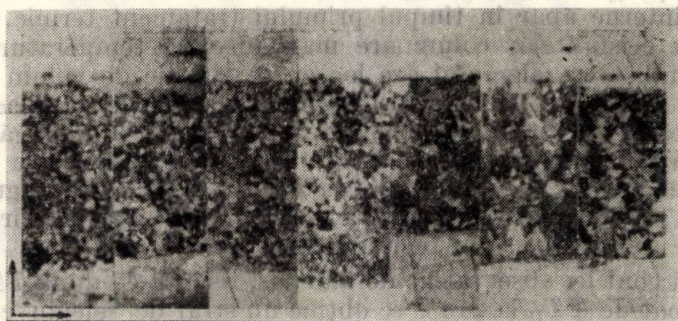


Fig. 3 — Microstructura stratului de seleniu după ambele tratamente termice; TT_I efectuat la 80, 95, 105, 115, 125, 140 și 180°C, iar TT_{II} efectuat la 218°C.

Pe baza analizei microscopice se pot face următoarele observații :

— după TT_I (tratament termic I) la 80°C ($t_m = 3$ h) structura stratului de seleniu prezintă trei porțiuni distincte : o porțiune de seleniu cristalizat spre placa suport de aluminiu, o porțiune de seleniu sticlos și o porțiune de seleniu cristalizat spre electrodul Sn—Cd ; aspectul cristalitelor este columnar și parțial sferolitic ; cristalizarea începe predominant dar nu exclusiv de la interfețele (Al—Bi) — Se și (Sn—Cd)—Se, iar frontul de cristalizare avansează aproape paralel cu interfețele, spre

interiorul stratului de seleniu; la o astfel de temperatură joasă viteza de cristalizare este mică și o parte din seleniu rămâne sticlos;

— după TT_I la 95°C , datorită unei viteze de cristalizare mai mari, stratul de seleniu cristalizează integral; aspectul este columnar și numai din loc în loc sferolitic;

— după TT_I la temperaturi mai mari, $105, 115, 125^\circ\text{C}$, viteza de creștere a cristalelor este mai mare, viteza de germinare este încă mică, și se obțin cristalite columnare mari de seleniu; cristalitele columnare pornite de la cele două interfețe se întâlnesc la aproximativ jumătatea distanței dintre acestea; dimensiunile cristalitelor sînt de $10-30\ \mu\text{m}$ pentru temperaturi de $105-125^\circ\text{C}$, lungimea cristalitelor columnare puțin atinge, practic, jumătate din grosimea stratului de seleniu; se formează o textură de cristalizare cu axa paralelă cu axa „c” a celei elementare a seleniului hexagonal;

— după TT_I efectuat la $T \geq 140^\circ\text{C}$ se constată o scădere a dimensiunii cristalitelor ($7-15\ \mu\text{m}$), aspectul columnar al grăunților începe să fie mai puțin evident, deoarece viteza de germinare crește și apare un număr mare de grăunți cristalini; tensiunile interne care apar sînt mai mici, textura de cristalizare este mai puțin pronunțată și începe o detensionare;

— după TT_I efectuat la temperaturi ridicate ($180-218^\circ\text{C}$) grăunții de seleniu hexagonal se obțin mari și slab tensionați;

— pentru ca în timpul tratamentului termic II (TT_{II}), efectuat la o temperatură apropiată de temperatura de topire (218°C), să aibă loc recrystalizarea seleniului cu formarea unor grăunți noi echiacși foarte mici ($3-7\ \mu\text{m}$), trebuie ca stratul de seleniu să fie anterior ecrusat; tensiunile interne apar în timpul primului tratament termic, în special la formarea cristalitelor columnare mari (deci la temperaturi de TT_I joase); cristalizarea seleniului are loc cu o variație de volum de $12,5\%$ (densitatea seleniului sticlos este $4,285\ \text{g/cm}^3$, iar densitatea seleniului hexagonal este $4,818\ \text{g/cm}^3$); schimbarea de volum se propagă odată cu cristalizarea, de la interfețe spre interior și devine maximă la jumătatea stratului de seleniu; tensiunile de cristalizare de la TT_I asigură germinarea unor grăunți fini recrystalizați la TT_{II} , la care încălzirea se face puțin peste temperatura de recrystalizare.

Ținînd cont de observațiile de mai sus, rezultă că după TT_I la $105-115^\circ\text{C}$ urmat de TT_{II} la 218°C se obține un strat de seleniu cristalin cu structură uniformă, formată din grăunți mici și echiacși.

Pe celulele redresoare tratate termic sau efectuat determinări ale caracteristicilor electrice ($U_d, I_d, R_d, U_i, I_i, R_i$). Variația caracteristicilor electrice în funcție de temperatura primului tratament termic este prezentată în fig. 4—16. Poziția punctelor din diagrame corespunde mediei aritmetice a 25 de măsurători pentru fiecare temperatură.

Aspectul curbelor este rezultatul diferitelor transformări și procese care au loc simultan sau succesiv în timpul tratamentelor termice: transformări structurale în seleniu sticlos, cristalizarea seleniului sticlos, variația cu temperatura a vitezei de germinare și a vitezei de creștere a cristalelor, variația mărimii grăunților, uniformizarea și omogenizarea straturilor depuse, variația tensiunilor interne, recrystalizarea, sinteza sele-

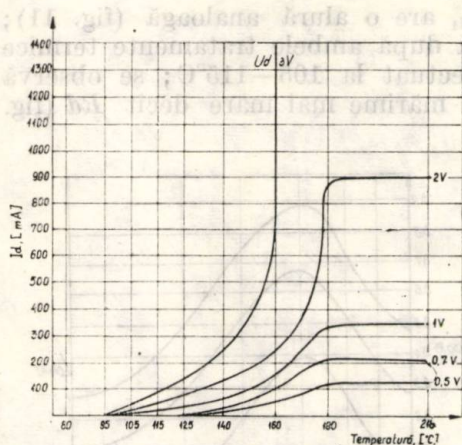


Fig. 4 — Variația curentului direct în funcție de temperatura tratamentului termic I.

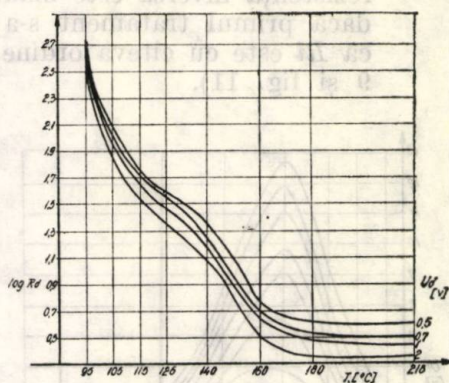


Fig. 5 — Variația rezistenței directe în funcție de temperatura tratamentului termic I (R_d , [Ω]).

niurii de cadmiu, formarea heterojoncțiunii, variația configurației și dimensiunilor stratului de baraj ș.a.

a) Probe supuse numai primului tratament termic la 80–218°C cu menținere de 3 ore.

- Din fig. 4, $I_d = f(T)_{U_d}$, rezultă că valoarea curentului direct, I_d , crește odată cu creșterea temperaturii de tratament termic până la 180°C pentru tensiuni directe $U_d = 0,5 - 2 \text{ V}$; la $U_d = 3 \text{ V}$, curentul direct crește până la 160°C.
- Rezistența directă, $R_d = f(T)_{U_d}$, scade puternic odată cu creșterea temperaturii, datorită transformării seleniului sticlos în seleniu hexagonal, iar după 180°C prezintă un palier (fig. 5).
- În fig. 6, $U_i = f(T)_{I_d}$, se observă că valoarea tensiunii inverse are un maxim pronunțat la temperatura de tratament termic de 140°C.
- Același aspect are și variația rezistenței inverse, $R_i = f(T)_{I_d}$, prezentată în fig. 7; se poate constata din compararea fig. 7 cu fig. 3 că R_i este cu 1–3 ordine de mărime mai mare decât R_d , ceea ce se datorește formării stratului de baraj (a heterojoncțiunii).

b) Probe supuse la TT_I la 80–218°C cu menținere de 3 ore și la TT_{II} la 218°C cu menținere de 25 minute.

- Din fig. 8, $I_d = f(T)_{U_d}$, rezultă că valoarea curentului direct prezintă un maxim la temperatura de 140°C pentru TT_I , iar de la ~180°C, I_d rămâne constant.
- Rezistența directă, $R_d = f(T)_{U_d}$, are un minim la ~140°C (fig. 9). Din fig. 10, $U_i = f(T)_{I_d}$, rezultă că tensiunea inversă scade odată cu scăderea temperaturii TT_I și prezintă un minim la ~140°C; acest mod de variație este invers față de cel din fig. 6.

- Rezistența inversă, $R_i = f(T)_{II}$, are o alură analoagă (fig. 11); rezistența inversă este maximă după ambele tratamente termice dacă primul tratament s-a efectuat la 105–115°C; se observă că R_i este cu câteva ordine de mărime mai mare decât R_d (fig. 9 și fig. 11).

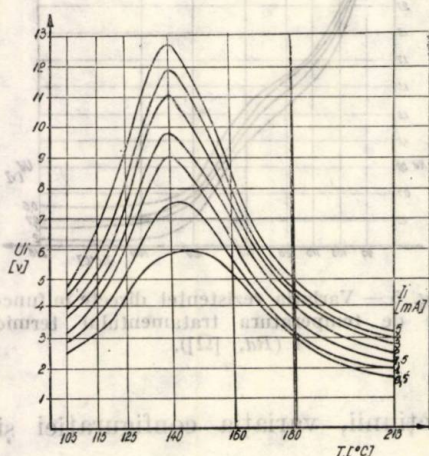


Fig. 6 — Variația tensiunii inverse în funcție de temperatura tratamentului termic I.

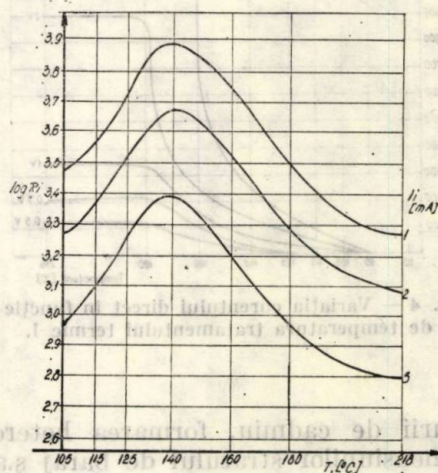


Fig. 7 — Variația rezistenței inverse în funcție de temperatura tratamentului termic I (R_i , $[\Omega]$).

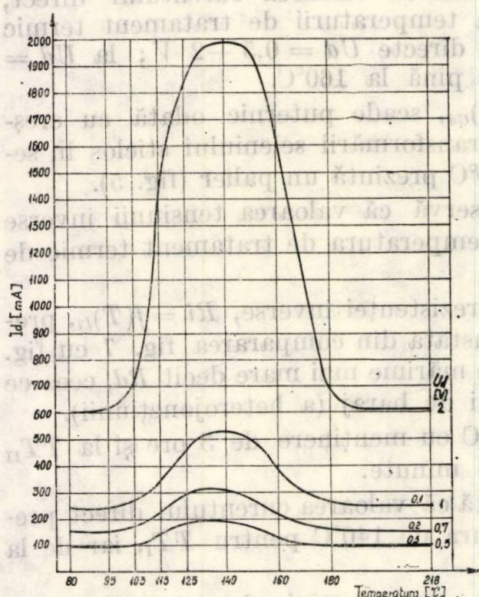


Fig. 8 — Variația curentului direct în funcție de temperatura tratamentului termic I pentru celule supuse la $TT_I + TT_{II}$ (218°C; 25 min).

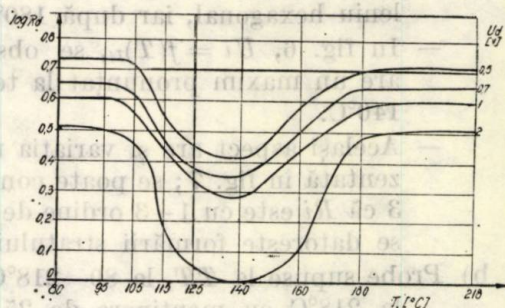


Fig. 9 — Variația rezistenței directe în funcție de temperatura tratamentului termic I pentru celulele supuse la $TT_I + TT_{II}$ (218°C; 25 mi.) (R_d , $[\Omega]$).

— Comparînd fig. 9 cu fig. 5 se observă că după TT_I scade considerabil rezistența directă.

— Din fig. 11 și fig. 7 rezultă că după TT_{II} variația rezistenței inverse în funcție de temperatura TT_I devine inversă, iar în valoare absolută modificarea este slabă față de TT_I .

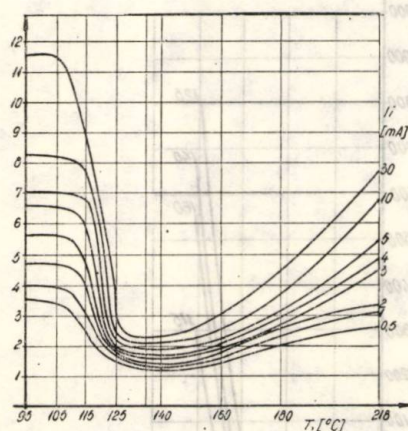


Fig. 10 — Variația tensiunii inverse în funcție de temperatura tratamentului termic I pentru celule supuse la $TT_I + TT_{II}$ (218°C; 25 min).

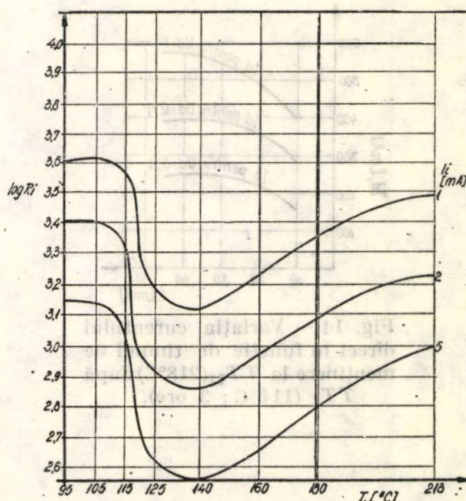


Fig. 11 — Variația rezistenței inverse în funcție de temperatura tratamentului termic I pentru celule supuse la $TT_I + TT_{II}$ (218°C; 25 min.) (R_i , [Ω]).

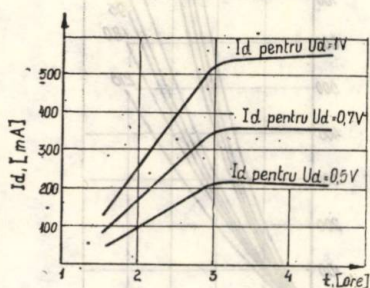


Fig. 12 — Variația curentului direct în funcție de timpul de menținere la TT_I (115°C).

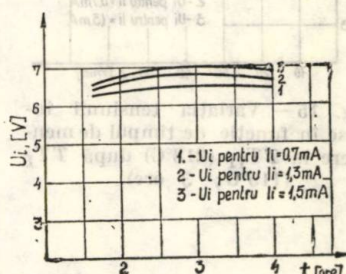


Fig. 13 — Variația tensiunii inverse în funcție de timpul de menținere la TT_I (115°C).

— Comparînd fig. 11 cu fig. 8 se poate trage concluzia că efectuarea TT_I la 140°C este în ansamblu nefavorabilă deoarece deși asigură un curent I_d maxim, valoarea rezistenței inverse este minimă. În cazul primului tratament termic curentul direct ajunge la saturație după o durată de menținere de aproximativ 3 ore (fig. 12); tensiunea inversă variază slab cu durata de menținere la TT_I (fig. 13).

- d) Studiul influenței duratei de menținere la temperatura TT_{II} arată că după 30–40 minute curentul direct și tensiunea inversă ajung la saturație (fig. 14 și fig. 15).
- e) În fig. 16 sînt trasate caracteristicile curent-tensiune ale celei redresoare pentru diferite temperaturi de TT_I , după electroformare.

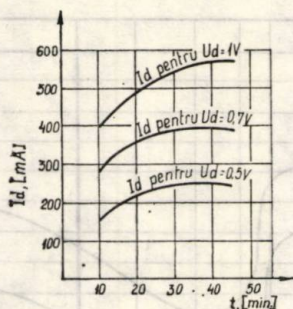


Fig. 14 — Variația curentului direct în funcție de timpul de menținere la TT_{II} (218°C) după TT_I (115°C; 3 ore).

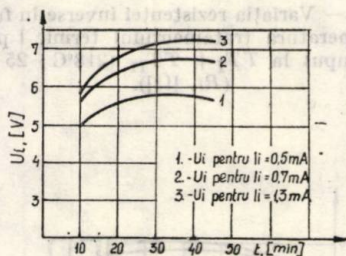


Fig. 15 — Variația tensiunii inverse în funcție de timpul de menținere la TT_{II} (218°C) după TT_I (115°C; 3 ore).

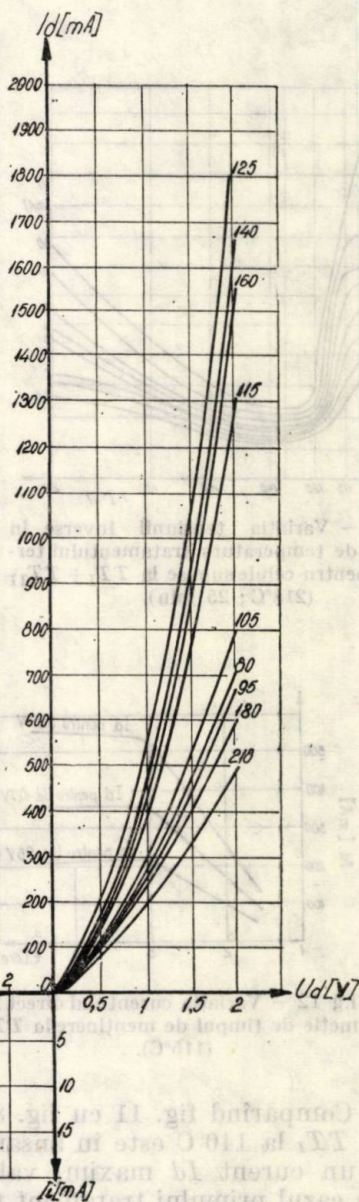


Fig. 16 — Caracteristica curent-tensiune a celei redresoare pentru diferite temperaturi de TT_I , după electroformare.

Concluzii

— Caracteristicile electrice ale celei redresoare pe bază de seleniu sînt determinate, în principal, de structura obținută ca urmare a transformărilor suferite de seleniu în timpul celor două tratamente termice.

— Microstructura finală a stratului de seleniu după al doilea tratament termic trebuie să fie constituită din grăunți recristalizați fini ($3-7\ \mu\text{m}$)

— Temperatura tratamentului termic I influențează în mod hotărîtor structura și proprietățile celei redresoare.

— Ținînd cont că o celulă redresoare bună trebuie să aibă un curent direct mare pentru o tensiune directă mică și un curent invers mic pentru o tensiune inversă mare, rezultă, din datele experimentale prezentate, că efectuarea tratamentului termic I la 115°C și a tratamentului termic II la 218°C asigură o caracteristică curent-tensiune optimă (fig. 16).

— Durata de menținere la temperatura de 115°C pentru TT_I nu este necesar să depășească 3 ore, iar durata de menținere la 218°C pentru TT_{II} nu este necesar să depășească 40 minute.

BIBLIOGRAFIE

1. Aloman, A., Isbășescu, I., *Metalurgia*. An. 30, nr. 11, 1978. p. 645
2. Gobrecht, H., Tausend, A., Plumecke, M. *Zeitschrift für angewandte Physik*. Vol. 15, nr. 6, 1963, pag. 496.
3. Zaharov, V. P., Gherasimenko, V. S., *Strukturnie osobennosti poluprovodnikov v amorfnom sostoianii*. Kiev, Haukova Dumka, 1976.
4. Brown, N. E., Versnyder, F. L., *Journal of Metals*. Februarie, 1955, pag. 379.

Wärmebehandlung des Selens für Gleichrichter

Es wird der Einfluss der Wärmebehandlungen auf das Gefüge und die elektrischen Eigenschaften des halbleitenden Selens, der bei der Herstellung von Gleichrichtern verwendet wird, studiert.

Die mikroskopischen und electro-physischen Versuchsbestimmungen boten die Möglichkeit dar, die optimalen technologischen Parameter für die beiden verwendeten Wärmebehandlungen festzulegen.

C.Z.: 669.13 : 539.4

**DATE EXPERIMENTALE PENTRU STABILIREA UNOR CORELAȚII
CALITATIVE ÎNTRE DURITATE, ASCHIABILITATE ȘI
REZISTENȚA LA UZARE A FONTELOR ALBE**

AVRAM NICOLAE*

Corelațiile „duritate-așchiabilitate”, „duritate-rezistență la uzare” și „așchiabilitate rezistență la uzare” stabilite în literatură au caracter generalizator doar în cazul alierii cu elemente care influențează așchiabilitatea și rezistența la uzare printr-un factori de natură internă. În cazul în care fontele se aliază cu elemente care modifică așchiabilitatea și rezistența la uzare prin intermediul stării de solicitare exterioare se constată abateri de la regulile din literatură. În lucrare rezistența la uzare se măsoară în $[m^2 \cdot h/kg]$.

De multe ori în practica metalurgică se obișnuiește ca pe baza valorilor cunoscute ale unei anumite caracteristici, folosind corelații stabilite calitativ sau chiar cantitativ, să se estimeze valorile altei caracteristici a materialelor metalice. Este admis însă că posibilitatea folosirii corelațiilor este limitată de faptul că ele nu au caracter generalizator, păstrându-și valabilitatea numai pentru anumite situații experimentale și calități de material. În unele cazuri, cum este cel al fontelor albe, nici nu există corelații de tipul „duritate-așchiabilitate” și „așchiabilitate-rezistență la uzare”, întrucât, spre deosebire de oțeluri sau fonte cenușii, așchiabilitatea fontelor albe a fost puțin cercetată. Dar chiar pentru corelații recunoscute cum este cea de tipul „duritate-rezistență la uzare” se poate întâmpla, de exemplu, ca modificând, prin aliere cu un anumit element duritatea, variația rezistenței la uzare să nu fie cea așteptată. Aceasta se poate explica prin faptul că alierea cu elementul respectiv introduce perturbații în mecanismele acceptate de durificare sau de uzare. Așa se constată, după cum se va arăta concret mai jos, pentru alierea fontelor albe cu sulf, plumb sau seleniu, procedeu care, deși nu determină schimbarea esențială a durității, provoacă modificări importante în valoarea rezistenței la uzare și a indicelui de așchiabilitate. Acest efect se poate explica prin faptul că incluziunile neoxidice (sulfuri, de plumb sau seleniuri) generate de alierea cu sulf, plumb sau seleniu nu au influență importantă asupra durității, în schimb, dat fiind caracterul lor lubrifiant, pot modifica radical valorile rezistenței la uzare și indicelui de așchiabilitate.

Manuscris predat redacției la data de 14 noiembrie 1978.

* Șef lucrări ing. la Catedra de agregate și instalații metalurgice

Pentru a se realiza corelațiile propuse este cazul să se arate că procesul de formare și detașare a așchiei este rezultatul interacțiunii a două categorii de factori tehnologici: starea de solicitare exterioară (care cuprinde geometria sculei, parametrii de așchiere și valoarea coeficientului de frecare de pe suprafața de contact piesă-sculă) și proprietățile materialului așchiat (structura și caracteristicile mecanice și fizice, printre care și duritatea).

Dacă se admite că și pentru uzare pot fi luate în considerare două categorii de factori tehnologici (interni și externi) rezultă că elementele de aliere pot fi împărțite în trei grupe: elemente de aliere care influențează procesele de uzare și așchiere preponderent prin intermediul factorilor interni, elemente de aliere care acționează preponderent prin factorii externi și elemente de aliere de tranziție.

În scopul stabilirii corelațiilor propuse s-au efectuat încercări de duritate, rezistență la uzare și indice de așchiabilitate, pentru o probă etalon (P.E) de fontă albă puternic hipoeutectică și probe aliate cu sulf, plumb, seleniu și cupru. S-au ales aceste elemente de aliere deoarece după cum rezultă din literatură și cercetări anterioare ale autorului se constată că:

- alierea cu sulf și plumb determină generarea de incluziuni lubrifiante, dar nu influențează proprietățile materialului, astfel încât se poate considera că aceste elemente modifică procesele de uzare și așchiere preponderent prin starea de solicitare exterioară;

- alierea cu cupru nu generează incluziuni lubrifiante, în schimb afectează sesizabil structura și caracteristicile fontei albe, rezultând astfel că cuprul acționează preponderent prin factorii interni (proprietățile materialului);

- alierea cu seleniu provoacă formarea incluziunilor dar influențează și duritatea, în așa mod încât seleniul poate fi considerat element de tranziție.

Compoziția chimică a probei etalon a fost: 2,01% C; 0,78% Mn; 0,80% Si; 1,16% Cr; 1,36% Ni; 0,42% Mo; 0,018% P și 0,018% S. La probele aliate compoziția chimică de bază a fost în limitele admisibile față de valorile expuse mai sus, iar concentrația elementelor de aliere a variat conform datelor din tabela 1.

Duritatea HB a fontelor s-a determinat în conformitate cu prescripțiile STAS 165—66, pe o mașină „Balanța”—Sibiu în condiții normale de încercare.

Indicele de așchiabilitate Ia s-a calculat ca fiind raportul dintre viteza de uzare a sculei folosite la așchierarea probei etalon și viteza de uzare a sculei folosite la așchierarea probei aliate.

Rezistența la uzare prin frecare de alunecare a fost determinată cu ajutorul unei instalații aflate în dotarea laboratoarelor Catedrei de turnătorie-forje din I.P.B. De regulă rezistența la uzare R_u este apreciată indirect prin pierderea specifică de greutate P_g măsurată în $[Kg/m^2 \cdot h]$, între aceste două mărimi existind legătura:

$$R_u \sim \frac{1}{P_g}$$

Tabela 1

Concentrația elementelor de aliere %

Nr. probei	S	Pb	Se	Cu	Nr. ptobei	S	Pb	Se	Cu
1	0,075	—	—	—	17	0,026	—	0,080	—
2	0,11	—	—	—	18	0,020	—	0,096	—
3	0,15	—	—	—	19	0,018	—	0,12	—
4	0,18	—	—	—	20	0,016	—	0,18	—
5	0,23	—	—	—	21	0,014	—	0,3	—
6	0,28	—	—	—	22	0,014	—	0,33	—
7	0,31	—	—	—	23	0,017	—	—	0,57
8	0,33	—	—	—	24	0,018	—	—	0,82
9	0,37	—	—	—	25	0,018	—	—	1,05
10	0,02	0,075	—	—	26	0,018	—	—	1,20
11	0,025	0,12	—	—	27	0,017	—	—	1,43
12	0,022	0,16	—	—	28	0,025	—	—	1,73
13	0,021	0,20	—	—	29	0,028	—	—	2,04
14	0,017	0,25	—	—	30	0,016	—	—	2,23
15	0,017	0,27	—	—	31	0,028	—	—	2,51

Întrucît acest mod de apreciere a rezistenței la uzare prezintă inconveniente, se propune definirea unei unități de măsură pe baza analizei dimensionale a relației de mai sus $|R_u| = \frac{1}{|P_\theta|}$, obținîndu-se o unitate

exprimată în $[m^2 \cdot h/Kg]$ a cărei semnificație fizică constă în suprafața de contact necesară pentru ca timp de o oră să se piardă o cantitate de material egală cu 1 Kg. Rezultă că $1 m^2 \cdot h/Kg$ reprezintă rezistența la uzare a unei probe la care prin frecarea unui m^2 de suprafață în timp de o oră se înregistrează o pierdere de 1 kg. Trebuie menționat faptul că unități de măsură asemănătoare se folosesc și în alte domenii; rezistența termică, spre exemplu, se măsoară în $[m^2 \cdot grd/w]$.

Deoarece rezultatele obținute prin încercările de rezistență la uzare depind de condițiile de experimentare și de caracteristicile instalației, valorile obținute au caracter orientativ și nu pot fi absolutizate. Din această cauză în lucrarea de față se va opera cu indici ai rezistenței a uzare, definiți conform relației:

$$I_{r,u} = \frac{R_{u,a}}{R_{u,e}} \cdot 100 [\%], \text{ în care:}$$

$I_{r,u}$ = indicele rezistenței la uzare;

$R_{u,a}$ = rezistența la uzare a probei aliate $[m^2 \cdot h/kg]$;

$R_{u,e}$ = rezistența la uzare a probei etalon $[m^2 \cdot h/kg]$.

Urmărind datele din literatura de specialitate referitoare la corelația „duritate-așchiabilitate” se înregistrează regula conform căreia la creșterea durității așchiabilitatea se micșorează astfel încît curba de variație a așchiabilității poate fi considerată în general ca imaginea în oglindă a curbei de variație a durității. Referitor la corelația „duritate-rezistență

la uzare” se admite că reducerea durității determină micșorarea rezistenței la uzare, în așa mod încît profilele curbelor de variație a durității și indicilor de rezistență la uzare urmează a fi identice. În ceea ce privește corelația „așchiabilitate-rezistență la uzare” se stipulează că la creșterea rezistenței la uzare, materialul devenind mai abraziv, valorile indicilor de așchiabilitate determinați prin uzura sculei așchietoare se micșorează, astfel încît curba de variație a așchiabilității este imaginea în oglindă a curbei de variație a rezistenței la uzare.

Analizînd rezultatele încercărilor proprii prezentate în tabela 2 și prelucrate grafic în figurile 1—3 se constată că aceste reguli au caracter

Tabela 2

Rezultatele cercetărilor experimentale

Nr. probei.	HB [daN/mm ²]	I _a [%]	R _u [m ² ·h/kg]	I _{r,u} [%]	Nr. probei	HB [daN/mm ²]	I _a [%]	R _u [m ² ·h/kg]	I _{r,u} [%]
P.E.	455	100	1,012	100	16	455	150	—	—
1	460	120	—	—	17	450	240	1,18	116
2	450	123	—	—	18	460	255	1,342	132
3	455	265	1,220	120	19	455	340	1,460	141
4	440	248	—	—	20	470	363	—	—
5	430	260	1,842	182	21	480	385	—	—
6	435	240	1,820	180	22	485	370	—	—
7	440	185	—	—	23	460	119	—	—
8	435	202	—	—	24	425	125	0,923	91
9	435	167	1,835	181	25	420	151	—	—
10	460	123	—	—	26	385	185	0,860	85
11	450	193	1,465	144	27	390	154	—	—
12	455	206	1,682	166	28	400	160	1,110	109
13	450	193	—	—	29	435	142	—	—
14	450	167	1,968	194	30	175	160	1,242	122
15	460	160	2,021	199	31	493	150	—	—

generalizator numai pentru alierea cu cupru, aidă pentru elementele din grupa a doua, care determină modificarea mecanismului proceselor de așchiere și uzare prin intermediul factorilor interni.

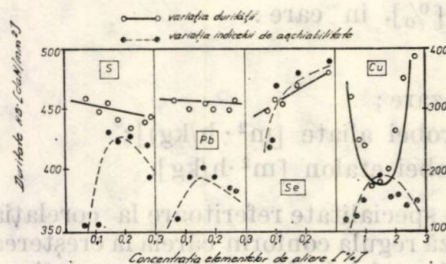


Fig. 1. Variația durității în funcție de natura și concentrația elementelor de aliere comparativ cu modificarea așchiabilității.

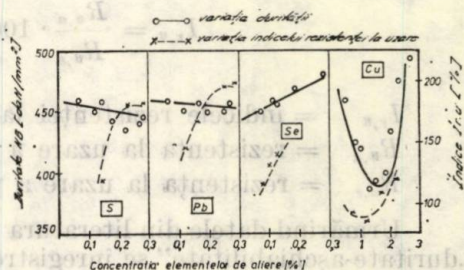
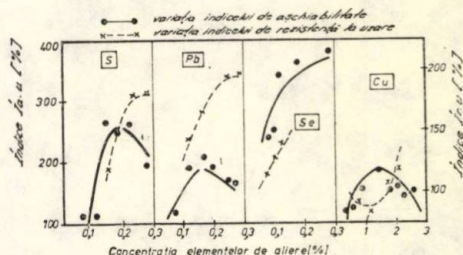


Fig. 2. Modificarea durității în funcție de natura și concentrația elementelor de aliere comparativ cu variația rezistenței la uzare.

În cazul alierii cu elemente din celelalte două grupe, care influențează așchiabilitatea și rezistența la uzare prin starea de solicitare exterioară se constată abateri, în unele cazuri chiar mari, de la regulile men-

Fig. 3. Variația așchiabilității în funcție de natura și concentrația elementelor de aliere comparativ cu modificarea rezistenței la uzare.



ționate. Existența acestor abateri are, pe lângă importanța pur științifică, și una tehnologică, deoarece se dovedește că la procesele de așchiere și uzare starea de solicitare exterioară, prin valorile coeficientului de frecare, joacă un rol deosebit de care cercetătorul metalurg trebuie să țină cont în mod obligatoriu.

Données expérimentales pour établir des corrélations entre dureté, usinabilité par coupe et la résistance à l'usure des fontes blanches.

Les corrélations „dureté — usinabilité par coupe”, „dureté — résistance à l'usure” et „usinabilité par coupe — résistance à l'usure” établies en littérature ont un caractère généralisateur uniquement dans le cas de son alliage à de éléments qui influencent l'usinabilité par coupe et la résistance à l'usure par des facteurs internes. Dans le cas où les fontes s'allient à des éléments qui modifient l'usinabilité par coupe et la résistance à l'usure par l'intermédiaire des sollicitations externes, on constate des déviations par rapport aux règles de la littérature. Dans cet ouvrage la résistance à l'usure est mesurée en $[m^2 \cdot h/kg]$

BUCUREȘTI

Seria CHIMIE-METALURGIE

Tomul XLI — 1979 Numărul 1

**PROFESOR DOCTOR DOCENT ION ATANASIU**

În ziua de 19 decembrie 1978 a încetat din viață în vîrstă de 84 ani prof. dr. doc. Ion Atanasiu, unul dintre fondatorii școlii de electrochimie din țara noastră. Născut la 25 septembrie 1894 în Galați, prof. dr. doc. Ion Atanasiu a absolvit cursul primar și apoi cel liceal în 1913 în orașul natal. În același an se înscrie la Facultatea de Științe, secția Fizică-Chimie a Universității din București.

În anul 1924 susține doctoratul în Chimie la Universitatea din București, iar între anii 1925—1926 face o specializare în Electrochimie la Universitatea din Nancy ca bursier al statului român.

Din anul 1928 și pînă la pensionare — anul 1964 — a predat cursul de Electrochimie, mai întîi ca „însărcinat de curs” apoi în calitate de conferințiar și profesor la Institutul politehnic din București.

Între anii 1954—1964 a fost șeful catedrei de Electrochimie, și Chimie fizică din Institutul politehnic București.

Deopotrivă coordonator și creator în domeniul Electrochimiei prof. dr. doc. Ion Atanasiu își leagă numele de importante realizări științifice; cele peste 120 lucrări de specialitate abordează aproape toate problemele teoretice și practice ale Electrochimiei.

A inițiat cercetări și aplicații în domeniul analizei potențioelectrolitice într-o perioadă cînd metoda era practic necunoscută. Elaborează

astfel o nouă metodă de analiză volumetrică cunoscută sub numele de „Cerimetrie“, menționată în toate manualele clasice din literatura mondială de specialitate.

Un domeniu mult cercetat a fost cel al oxidării pe cale electrochimică a substanțelor organice, în special al parafinelor, în vederea obținerii acizilor grași. De un interes deosebit sînt și lucrările de cinetică electrochimică și coroziune care au făcut obiectul ultimilor 25 de ani de cercetare.

Pentru bogata și valoroasa sa activitate didactică și științifică în anul 1964 a fost distins cu titlul de „Profesor emerit“.

De-a lungul a peste 50 ani de activitate neîntreruptă, prof. dr. doc. Ion Atanasiu a contribuit la formarea a numeroase generații de ingineri care lucrează azi în producție, cercetare și învățămînt. Sub îndrumarea sa peste 20 de ingineri au obținut titlul de doctor în specialitățile: „Industrii electrochimice“ și „Coroziunii“.

Pentru tinerele generații, cît și pentru generațiile la formarea cărora a contribuit direct, prof. dr. doc. Ion Atanasiu va rămîne un exemplu demn de urmat.

Prof. dr. ing. CONSTANTIN FIROIU

PROFESOR DOCTOR DOCENT ION ATANASIU

În ziua de 19 decembrie 1978 a înecat din viață în vîrstă de 84 ani prof. dr. doc. Ion Atanasiu, unul dintre fondatorii școlii de electrochimie din țara noastră. Născut la 25 septembrie 1894 în Gaști, prof. dr. doc. Ion Atanasiu a absolvit cursul primar și apoi cel liceal în 1913 în orașul natal. În același an se înscrie la Facultatea de Științe, secția Fizică-Chimie a Universității din București. În anul 1924 susține doctoratul în Chimie la Universitatea din București, iar între anii 1925-1926 face o specializare în Electrochimie la Universitatea din Nancy ca burser al statului român. Din anul 1928 și pînă la pensionare — anul 1964 — a predat cursul de Electrochimie, mai întâi ca „însușitor de curs“ apoi în calitate de conferențiar și profesor la Institutul politehnic din București. Între anii 1954-1964 a fost șeful catedrei de Electrochimie și Chimie fizică din Institutul politehnic București. Depozitiv coordonator și creator în domeniul Electrochimiei prof. dr. doc. Ion Atanasiu își lasă numele de importantă realizare științifică: cele peste 120 lucrări de specialitate abordează aproape toate problemele electrochimice.



**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE**

apare trimestrial, în continuarea vechilor periodice științifice : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ și Buletinul Institutului politehnic „Gh. Gheorghiu-Dej“ București“.

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rând activitatea științifică a corpului didactic din institut. În limita spațiului disponibil, se pot publica și lucrări științifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Correspondența privind articolele, schimburile de publicații și abonamentele se fac pe adresa institutului.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
РАЗДЕЛ ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ**

выходит четыре раза в год, являясь продолжением прежних научных периодических журналов, „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ и Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут публиковаться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SERIES OF CHEMISTRY-METALLURGY**

The Bulletin is issued quarterly, continuing the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ and Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SÉRIE CHIMIE-METALLURGIE**

paraît tous les trois mois, continuant les anciens periodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ et Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnamants est :

Adresa :

**INSTITUTUL POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
ROMÂNIA
Splaiul Independenței nr. 313
Căsuța Poștală nr. 2356
(pentru Buletinul Institutului)
Seria Chimie-Metalurgie**

F 1130/1

**BULETINUL
INSTITUTULUI
POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ”
BUCUREȘTI**

SERIA CHIMIE — METALURGIE

**TOMUL XLI NUMĂRUL 2 ANUL 1979
APRILIE — IUNIE**

COMITETUL DE REDACȚIE

REDACTOR RESPONSABIL : Academician *Radu Voinea*

MEMBRII : Prof. dr. ing. *Constantin Bălă* (redactor responsabil adjunct); Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Cartianu*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. ing. *Sergiu Călin*, (secretar științific) Prof. dr. docent ing. *Virgil Constantinescu*; Prof. dr. ing. *Alexandru Dănescu*; Prof. dr. ing. *Gleb Drăgan*; Prof. dr. ing. *Nicolae Geru*; Prof. dr. ing. *Berthold Grünwald*; Prof. dr. *Ion Grădișteanu*; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan*; Prof. ing. *Jean Moncea*; Academician *Ecaterina Ciorănescu Nenitescu*; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean*; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu*; Prof. dr. ing. *Ion Popescu*; Prof. dr. ing. *Marin Rădoi*; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu*; Prof. dr. *Octavian Stănășilă*; Prof. dr. docent ing. *Ion Teoreanu*; Prof. dr. docent *Rodica Vilcu*.

Editor : Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București,
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10, România, Căsuța poștală 2356
TELEX : 10.490 PIBUH

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ILEXIM
import-export press, 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest
ROMANIA



Sumar

MATEMATICA

Constantina Dicu

- Proprietăți ale varietății pseudo Riemanniene ($TM, G = g^C - g^D - g^V$), construită peste varietatea Riemanniana (M, g)** 3

FIZICA

Luminița Daniello, D. Iordache, I. M. Popescu, C. Cristescu

- Scăderea fotoindusă a permeabilității magnetice la ferite de mangan** 9

Paraschiva Volatie

- Studiul optie al anizotropiei polarizabilității moleculare** 13

CHIMIE

Elena Jercan, Cristina Mușat

- Separări cu schimbători de ioni în prezența agenților de complexare. V. Studiul comparativ asupra fixării unor complexonați metalici de rășini cationice** 25

Adalgiza Stratulă Ciobanu, Doina Verdeț Dinu, N. Dinu

- Compuși de incluziune ai tioureei cu cetone ciclice** 31

Maria Negoiu, Lidia Paruta

- Combinații Complexe ale $Au(I)$ cu fosfine și stibine terțiare** 35

INGINERIE CHIMICĂ

I. Teoreanu, N. Ciocea, C. Dragomir, A. Szabo, V. Bertalan, M. Curcubătă

- Experimentări privind utilizarea refractarelor nefasonate la căptușirea cuptoarelor cu vatră pașitoare** 41

S. Sternberg, T. Vișan

- Determinarea parametrilor cinetici în săruri topite prin metoda voltametriei ciclice** 47

Cornelia Bejan, Rodica Cătuneanu, Ligia Stoica, Ileana Niculescu, Carmen Oniciu

- Obținerea bromurii de sodiu de uz farmaceutic** 53

Agneta Bâtcă, D. Turtoi, I. Georgescu, Ana Maria Oancea, Magdalena Dinculescu, Melania Guțul

- Obținerea sulfurii de zinc de calitate reactiv** 59

Gherghina Tudorache, Maria Floarea, Elena Popa

- Studiul stabilității chimice a anioniților indigeni** 65

Al. Zeana, I. Constantinescu, Rodica Zeana

Posibilități de îndepărtare a —HCH din apele uzate prin adsorbție pe materiale poroase 73

Fl. Daneș, Silvia Daneș

Stabilirea condițiilor de determinare experimentală a punctelor izotermei de adsorbție din soluții prin metoda statică 79

L. Papahagi, M. Trifan, R. Avram

Oxidarea *n*-alcanilor în prezența naftenaților de cobalt și potasiu 89

METALURGIE

M. Cojocaru, E. Florian

Aspecte teoretice și practice privind mecanismul nitrurării în gaz și plasmă 99

Lucia Tocaci

Analiza matematică a variantelor de optimizare a procesului de flotație prin tratare în cîmp magnetic 103

MATEMATICĂ

C.Z. 513.835

PROPRIETĂȚI ALE VARIETĂȚII PSEUDO-RIEMANNIENE
($TM, G = g^c - g^{p-} - g^v$), CONSTRUITĂ PESTE VARIETATEA
RIEMANNIANA (M, g)

II

CONSTANTINA DICU *

În prezenta lucrare se vor determina condițiile în care varietatea (TM, G) este local euclidiană, precum și condițiile în care lifturile verticale, complete sau orizontale, ale unui câmp vectorial de pe M sînt respectiv cîmpuri paralele, solenoidale, rotaționale, Killing pe (TM, G).

Propoziția 1

(TM, G) este local euclidiană dacă și numai dacă (M, g) este local euclidiană.

Demonstrație

Fie

$$\gamma_{acb}^a = X_a(\gamma_{cb}^a) - X_c(\gamma_{ab}^a) + \gamma_{ae}^a \gamma_{cb}^e - \gamma_{ce}^a \gamma_{ab}^e - \gamma_{eb}^a w_{ac}^e$$

componentele tensorului lui Riemann din M în raport cu X_a (componentele tensorului lui Riemann atașat lui γ_{cb}^a).

Acestea satisfac relațiile :

$$\gamma_{acb}^a + \gamma_{cab}^a = 0, \quad \gamma_{acb}^a + \gamma_{dca}^b = 0, \quad \gamma_{acb}^a = \gamma_{bad}^c$$

$$\nabla_e \gamma_{acb}^a + \nabla_a \gamma_{ceb}^a + \nabla_c \gamma_{edb}^a = 0,$$

unde :

$$\nabla_a \gamma_{cbf}^a = X_a(\gamma_{cbf}^a) - \gamma_{ebf}^a \gamma_{ac}^e - \gamma_{cef}^a \gamma_{ab}^e - \gamma_{cbe}^a \gamma_{af}^e + \gamma_{cbf}^e \gamma_{ae}^a$$

Analog fie

$$\bar{\gamma}_{DCB}^A = \bar{X}_D(\bar{\gamma}_{CB}^A) - \bar{X}_C(\bar{\gamma}_{DB}^A) + \bar{\gamma}_{DE}^A \bar{\gamma}_{CB}^E - \bar{\gamma}_{CE}^A \bar{\gamma}_{DB}^E - \bar{\gamma}_{EB}^A \bar{W}_{DC}^E,$$

componentele tensorului lui Riemann din TM , în raport cu $\bar{X}_A$.

Ținând seama de modul cum a fost definit $\bar{X}_A$ (Propoziția 6, [4]) și anume:

$$\bar{X}_A : \bar{X}_a = X_a^{D+}, \quad \bar{X}_{\bar{a}} = X_a^V$$

și de faptul că

$$X_c^{D+} = X_c^H + X_c^V = X_c^i \frac{\partial}{\partial x^i} - \Gamma_h^i X_c^h \frac{\partial}{\partial y^i} + X_c^i \frac{\partial}{\partial y^i}$$

prin calcul direct găsim:

$$X_c^{D+}(y^a) = -\Gamma_h^i X_c^h \frac{\partial y^a}{\partial y^i} + X_c^i \frac{\partial y^a}{\partial y^i} = -y^b \gamma_{cb}^a + \delta_c^a$$

$$X_c^{D+}(f) = X_c(f)$$

$$X_c^V(y^a) = \delta_c^a$$

$$X_c^V(f) = 0,$$

oricare ar fi f care nu conține pe y^a .

În baza acestor relații și a propozițiilor 8 și 9 din [4], prin calcul direct găsim:

$$\bar{\gamma}_{acb}^a = \gamma_{acb}^a + \frac{1}{4} y^f y^g (\gamma_{fed}^a \gamma_{cbg}^e - \gamma_{fec}^a \gamma_{abg}^e) + \frac{1}{2} y^f y^g \gamma_{efb}^a \gamma_{acg}^e$$

$$\bar{\gamma}_{acb}^{\bar{a}} = \frac{1}{2} \gamma_{acb}^a + \frac{1}{2} y^f \nabla_a \gamma_{bcf}^a - \frac{1}{2} y^g \nabla_c \gamma_{bag}^a$$

$$\bar{\gamma}_{dcb}^{\bar{a}} = \gamma_{dcb}^a + \frac{1}{4} y^f y^g (\gamma_{def}^a \gamma_{gbc}^e - \gamma_{cef}^a \gamma_{gbd}^e)$$

$$\bar{\gamma}_{dcb}^{\bar{a}} = 0$$

$$\bar{\gamma}_{dcb}^{\bar{a}} = 0$$

$$\bar{\gamma}_{dcb}^{\bar{a}} = \frac{1}{2} \gamma_{dcb}^a + \frac{1}{4} y^f y^g \gamma_{def}^a \gamma_{gcb}^e$$

Astfel

$$\bar{\gamma}_{DCB}^A \equiv 0 \Leftrightarrow \gamma_{deb}^a \equiv 0,$$

deci propoziția este demonstrată.

Propoziția 2

Fie Y un câmp vectorial pe varietatea M .

Dacă Y^a sînt componentele lui Y în raport cu X_a , atunci componentele lui Y^V , Y^C , Y^H în raport cu $\bar{X}_A$ sînt respectiv :

$$Y^V : \begin{pmatrix} 0 \\ Y^a \end{pmatrix}, \quad Y^C : \begin{pmatrix} Y^a \\ y^b \nabla_b Y^a - Y^a \end{pmatrix}, \quad Y^H : \begin{pmatrix} Y^a \\ -Y^a \end{pmatrix}$$

Demonstrație (vezi propoziția 6 [4]).

Prin calcul direct obținem :

$$\omega^{aV}(Y^V) = (\omega_i^a, 0) \begin{pmatrix} 0 \\ Y^i \end{pmatrix} = 0$$

$$\omega^{aV}(Y^C) = (\omega_i^a, 0) \begin{pmatrix} Y^i \\ y^h \frac{\partial Y^i}{\partial x^h} \end{pmatrix} = Y^a$$

$$\omega^{aV}(Y^H) = (\omega_i^a, 0) \begin{pmatrix} Y^i \\ -\Gamma_{h^i} X^h \end{pmatrix} = Y^a$$

$$\omega^{aD}(Y^V) = (\omega_h^a \Gamma_i^h - \omega_i^a, \omega_i^a) \begin{pmatrix} 0 \\ Y^i \end{pmatrix} = Y^a$$

$$\omega^{aD}(Y^C) = (\omega_h^a \Gamma_i^h - \omega_i^a, \omega_i^a) \begin{pmatrix} Y^i \\ y^h \frac{\partial Y^i}{\partial x^h} \end{pmatrix} = \omega_h^a \Gamma_i^h Y^i - \omega_i^a Y^i + \omega_i^a y^h \frac{\partial Y^i}{\partial x^h} =$$

$$= -Y^a + \omega_h^a \Gamma_{ki}^h y^k Y^i + \omega_h^a y^k \frac{\partial Y^h}{\partial x^k} = -Y^a + \omega_h^a y^k \left(\frac{\partial Y^h}{\partial x^k} + \Gamma_{ki}^h Y^i \right) =$$

$$= -Y^a + \omega_h^a y^k \nabla_k Y^h$$

Deci

$$\omega^{aD}(Y^C) = -Y^a + y^b \nabla_b Y^a$$

$$\omega^{aD}(Y^H) = (\omega_h^a \Gamma_i^h - \omega_i^a, \omega_i^a) \begin{pmatrix} Y^i \\ -\Gamma_{h^i} Y^h \end{pmatrix} = -Y^a$$

Propoziția 3

Cîmpurile vectoriale Y^V , Y^C , Y^H sînt paralele în raport cu G , dacă și numai dacă Y este paralel în raport cu g .

Demonstrație

Fie $\bar{Y}$ un câmp vectorial pe TM . Componentele derivatei covariante $\bar{\nabla}\bar{Y}$ în raport cu $\bar{X}_A$ sînt

$$\bar{\nabla}_A \bar{Y}^B = X_A(\bar{Y}^B) + \bar{\gamma}_{AD}^B \bar{Y}^D$$

Explicitînd, găsim componentele :

$$\bar{\nabla}_a \bar{Y}^b = X_a(\bar{Y}^b) + \bar{\gamma}_{ad}^b \bar{Y}^d + \bar{\gamma}_{ad}^{-b} \bar{Y}^{\bar{d}}$$

$$\bar{\nabla}_a \bar{Y}^{\bar{b}} = X_a(\bar{Y}^{\bar{b}}) + \bar{\gamma}_{ad}^{\bar{b}} \bar{Y}^d + \bar{\gamma}_{ad}^{-\bar{b}} \bar{Y}^{\bar{d}}$$

$$\bar{\nabla}_{\bar{a}} \bar{Y}^b = X_{\bar{a}}(\bar{Y}^b) + \bar{\gamma}_{ad}^b \bar{Y}^d + \bar{\gamma}_{ad}^{-b} \bar{Y}^{\bar{d}}$$

$$\bar{\nabla}_{\bar{a}} \bar{Y}^{\bar{b}} = X_{\bar{a}}(\bar{Y}^{\bar{b}}) + \bar{\gamma}_{ad}^{\bar{b}} \bar{Y}^d + \bar{\gamma}_{ad}^{-\bar{b}} \bar{Y}^{\bar{d}}$$

Prin calcul direct, utilizînd propozițiile 8, 9 din [4] rezultă

$$\bar{\nabla} Y^v : \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} y^d \gamma_{dea}{}^b Y^e & 0 \\ \nabla_a Y^b & 0 \end{pmatrix}$$

$$\bar{\nabla} Y^c : \begin{pmatrix} \nabla_a Y^b - \frac{1}{2} y^d \gamma_{dea}{}^b (y^h \nabla_h Y^e - Y^e) & \frac{1}{2} y^d \gamma_{ade}{}^b Y^e \\ y^d \nabla_a (\nabla_d Y^b) - \frac{1}{2} y^d \gamma_{ade}{}^b Y^e & \nabla_a Y^b \end{pmatrix}$$

$$\bar{\nabla} Y^H : \begin{pmatrix} \nabla_a Y^b + \frac{1}{2} y^d \gamma_{abd}{}^c Y^c & \frac{1}{2} y^d \gamma_{bcd}{}^a Y^c \\ -\nabla_a Y^b - \frac{1}{2} y^d \gamma_{acd}{}^b Y^c & 0 \end{pmatrix}$$

Propoziția 4

Cîmpul vectorial Y^V este solenoidal (are divergență nulă). Cîmpurile vectoriale Y^c și Y^H sînt solenoidale dacă și numai dacă Y este solenoidal.

Demonstrație.

Divergența cîmpului $\bar{Y}$ este dată de expresia :

$$\text{div} \bar{Y} = \bar{\nabla}_A \bar{Y}^A = \bar{\nabla}_a \bar{Y}^a + \bar{\nabla}_{\bar{a}} \bar{Y}^{\bar{a}}$$

În baza propozițiilor 2 și 3, urmează :

$$\operatorname{div} Y^V = 0$$

$$\operatorname{div} Y^C = 2\operatorname{div} Y$$

$$\operatorname{div} Y^H = \operatorname{div} Y.$$

Propoziția este demonstrată.

Fie $\bar{Y}^*$ cîmpul covectorial atașat lui $\bar{Y}$ în raport cu metrica G și $\bar{Y}_A^*$ componentele sale în raport cu $\bar{X}_A$.

Propoziția 5

Cîmpurile $(Y^V)^*$ și $(Y^H)^*$ sînt irotationale în TM , dacă Y^* este paralel în M .

Cîmpul $(Y^C)^*$ este irotational în TM , dacă Y^* este irotational și derivata sa covariantă de ordinul doi se anulează în M .

Demonstrație

Considerăm rotorul cîmpului $\bar{Y}^*$ ale cărui componente în raport cu $\bar{X}_A$ sînt :

$$\operatorname{rot} \bar{Y}^* : (\nabla_A \bar{Y}_B^* - \nabla_B \bar{Y}_A^*)$$

Trecem de la cîmpul $\bar{Y}$ la cîmpul covectorial $\bar{Y}^*$ coborînd indicii cu ajutorul metricii. (Vezi propoziția 7, [4]).

Avem

$$G_{AB} X^A = X_B,$$

unde

$$G_{AB} : \begin{pmatrix} \delta_{ab} & 0 \\ 0 & -\delta_{ab} \end{pmatrix}$$

Găsim

$$X_b = X^b \text{ și } X_{\bar{b}} = -X^{\bar{b}}$$

Atunci

$$(Y^V)^* : \begin{pmatrix} 0 \\ -Y_a \end{pmatrix}$$

$$(Y^C)^* : \begin{pmatrix} Y_a \\ Y_a - y^b \nabla_b Y_a \end{pmatrix}$$

$$(Y^H)^* : \begin{pmatrix} Y_a \\ Y_a \end{pmatrix}$$

Explicitînd componentele rotorului și făcînd calculele se obține :

$$\text{rot}(Y^V)^* : \begin{pmatrix} y^d \gamma_{bad}^e Y_e & \nabla_b Y_a \\ -\nabla_a Y_b & 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{rot}(Y^C)^* : \begin{pmatrix} \nabla_a Y_b - \nabla_b Y_a + y^d \gamma_{bad}^e (y^h \nabla_h Y_e - Y_e) & y^d \nabla_b \nabla_a Y_a - y^d \gamma_{aab}^e Y_e \\ -y^d \nabla_a \nabla_a Y_b & \nabla_a Y_b - \nabla_b Y_a \end{pmatrix}$$

$$\text{rot}(Y^H)^* : \begin{pmatrix} \nabla_a Y_b - \nabla_b Y_a - y^d \gamma_{bad}^e Y_e & -\nabla_b Y_a \\ \nabla_a Y_b & 0 \end{pmatrix}$$

Propoziția 6

Y^V și Y^H sînt Killing în TM Dacă Y este paralel în M .

Y^C este Killing în TM dacă Y este Killing în M .

Demonstrație

Fie $L_{\bar{Y}}G$ derivata lui Lie a lui G în raport cu $\bar{Y}$. Componentele sale în raport cu $\bar{X}_A$ sînt :

$$L_{\bar{Y}} G : (\bar{\nabla}_A \bar{Y}_B^* + \bar{\nabla}_B \bar{Y}_A^*)$$

Înlocuind pe $\bar{Y}$ respectiv cu Y^V , Y^C , Y^H , găsim :

$$L_{Y^V} G : \begin{pmatrix} 0 & -\nabla_b Y_a \\ -\nabla_a Y_b & 0 \end{pmatrix}$$

$$L_{Y^C} G : \begin{pmatrix} \nabla_a Y_b + \nabla_b Y_a & -y_a \nabla_b \nabla_a Y_a \\ -y^a \nabla_a \nabla_a Y_b & \nabla_a Y_b + \nabla_b Y_a \end{pmatrix}$$

$$L_{Y^H} G : \begin{pmatrix} \nabla_a Y_b + \nabla_b Y_a & \nabla_b Y_a + y_d \gamma_{aab}^e Y_e \\ \nabla_a Y_b & 0 \end{pmatrix}$$

BIBLIOGRAFIE

1. Gheorghiu, Gh. Th., Atti della Acc. Sci. di Bologna, Rendiconti, Serie XII, 1965—1966, 3, 49.
2. Ianus S., Udriște C., St. Cerc. Mat. t. 22, 4 (1970), 599.
3. Oproiu V., Rend. Mat. VI, Ser. 6 (1973), 503 (1974).
4. Udriște C., Dicu C., Proprietăți ale varietății pseudo-Riemanniene (TM , $G = g^C - g^{D-} - g^V$), construită peste varietatea Riemanniană (M , g). (În curs de apariție).
5. Udriște C., Rev. Roum. Math. Pures et Appl., t. XXII, nr. 9 (1977), 1309.
6. Vrânceanu G., Lecții de geometrie diferențială, vol. I, II, E.D.P. (1964).
7. Yano, K. and Ishihara S., Tangent and Cotangent bundles, Differential Geometry, Marcel Dekker, Inc., New York (1973).

**Properties of the Pseudo — Riemannian Manifold (TM , $G = g^C - g^{D-} - g^V$),
Constructed over the Riemannian Manifold (M , g) (II)**

In the present paper will be determined the conditions in which manifold (TM , $G = g^C - g^{D-} - g^V$) is locally flat and the conditions in which the vertical, complete and horizontal lifts of a vector field on M are respectively parallels, closed, coclosed, Killing fields over (TM , G).

C.Z.: 535.2/3

SCĂDEREA FOTOINDUSĂ A PERMEABILITĂȚII MAGNETICE LA FERITE DE MANGAN

LUMINIȚA DANIELLO, D. IORDACHE, I. M. POPESCU, C. CRISTESCU*

Lucrarea pune în evidență descreșterea fotoindusă a permeabilității magnetice a feritelor de mangan la temperatura azotului lichid. Se lucrează cu lumină albă și cu lumină monocromatică, arătându-se eficiența unora dintre lungimile de undă folosite și ineficiența altora în producerea acestui efect fotomagnetic. Se constată că folosirea (începînd de la o densitate de flux energetic relativ joasă) radiațiilor eficiente cu aceeași lungime de undă dar intensități mult diferite conduce la aceeași scădere a permeabilității în timpul iluminării.

Introducere

Modificările pe care le prezintă, datorită iluminării, unele dintre proprietățile materialelor magnetice sînt cunoscute sub denumirea generală de efecte fotomagnetice. Aceste efecte pot fi reversibile: schimbarea fotoindusă a cîmpului de rezonanță [1], a dicroismului optic [2], a tensiunilor [3] și ireversibile: descreșterea fotoindusă a permeabilității [4], modificarea parametrilor ciclului histerezis [5] și a anizotropiei magnetice [6].

Descreșterea fotoindusă a permeabilității magnetice inițiale a fost studiată mai mult pe materiale de tip YIG dopat cu diferite impurități ([7] — [13]) și mai rar pe ferite spinelice ([14], [15], [17], [18]) datorită, probabil, transparenței optice mai reduse a acestora din urmă.

Cum rezultatele raportate în literatură pentru ferite spinelice se referă, în majoritate, la probe care conțin mici adausuri de cobalt sau rutheniu, ne-am propus să analizăm acțiunea luminii asupra permeabilității magnetice a feritelor de mangan.

1. Metoda experimentală

Proba policristalină, preparată cu tehnologia ceramică obișnuită este de formă toroidală cu diametrul exterior 3 mm, cel interior 1,5 mm și grosimea de 0,8 mm.

Pentru micșorarea efectului de dezacomodare, măsurătorile s-au făcut la temperaturi joase, proba fiind plasată într-un criostat cu azot

Manuscris predat redacției la data de 7 decembrie 1978

* Asistent fizician; Conf. dr. fizician; prof. dr. ing.; Șef lucrări dr. fizician, Catedra pe fizică.

lichid. Torul menținut în întuneric este răcit pînă la temperatura de 77 K, și după o demagnetizare prealabilă (prin scăderea gradată a intensității cîmpului magnetic la frecvența de lucru) este iluminat, printr-o mică fereastră a criostatului, cu lumină albă sau cu lumină cuasimonocromatică. Variația permeabilității feritei de mangan, în timpul iluminării, este măsurată cu Q -metrul.

2. Rezultate experimentale și interpretări

Probele cercetate nu prezintă, la temperatura azotului lichid, fenomenul de dezacomodare, permeabilitatea acestor materiale rămînînd practic constantă în timp.

Iluminînd proba toroidală demagnetizată cu o lampă incandescentă, cu puterea de 40 W, se constată descreșterea permeabilității materialului în timpul iluminării.

Figura 1 prezintă dependența $\mu = f(t)$ și arată că scăderea permeabilității este mai accentuată în primele minute ale iluminării, după 7—8 minute atingîndu-se o valoare constantă. La înlăturarea iradierii permeabilitatea crește încet, dar fără să ajungă la valoarea inițială.

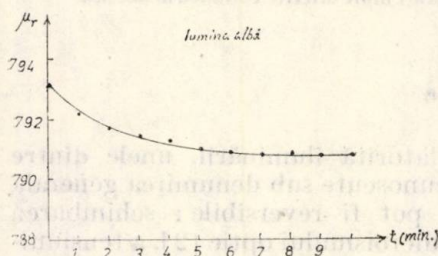


Fig. 1. Dependenta permeabilității de timpul de iluminare. Lumina folosită provine de la o lampă cu incandescență de 40 W.

Folosind pentru iradiere lampă cu mercur cu filtre interferențiale potrivite (578, 546, 435,8 nm), lampă cu sodiu (589,6 nm) și un bec cu incandescență cu filtru interferențial cu banda de 5 nm centrată pe 634 nm, am constatat prezența efectului fotomagnetic pentru anumite lungimi de undă și absența lui în cazul altora (tabelul 1).

Figura 2 arată scăderea fotoindusă a permeabilității materialului

Tabelul 1

lungimea de undă (nm)	lumină albă	634	589.6	578	546	435.8
eficiență	efect prezent	efect absent	efect prezent	efect prezent	efect prezent	efect absent
$\Delta\mu/\mu$ (%)	3.2	—	5.04	4.03	6.54	—

iluminat cu radiații avînd lungimea de undă 546 nm. Se constată, de altfel ca și la iluminarea cu radiații eficiente de alte lungimi de undă, că descreșterea permeabilității este mai puternică decît la iluminarea cu lumină albă. Efectul mai slab ce apare în lumină albă poate fi explicat prin încălzirea locală a probei și creșterea permeabilității care maschează, parțial, scăderea ei fotoindusă. În cazul utilizării radiațiilor monocromatice nu apare o astfel de încălzire și scăderea permeabilității este mai mare,

După o primă iradiere de 9 minute, proba este demagnetizată și iluminată cu aceeași radiație cu lungimea de undă 5460 Å. Se observă (fig. 2) că efectul este mai mic la noua iradiere, materialul răspunzând din ce în ce mai slab la iluminări succesive.

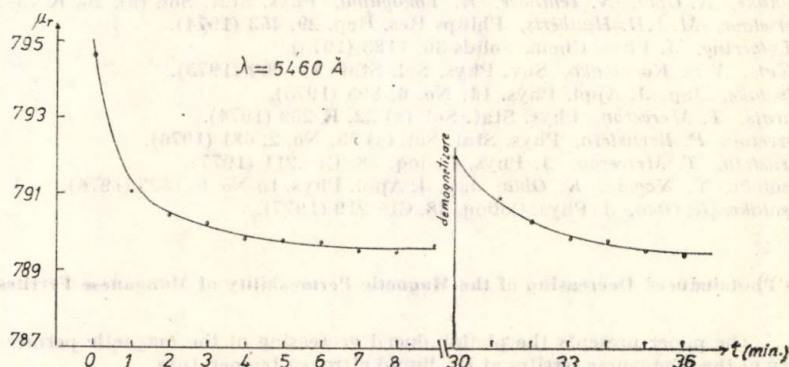


Fig. 2. Variația permeabilității la iluminarea probei cu radiație cu lungimea de undă 546 nm., în funcție de timpul de iradiere.

Descreșterea fotoindusă a permeabilității sub acțiunea radiației cu lungimea de undă 589,6 nm este prezentată în figura 3. Se constată, de asemenea, că utilizarea radiației cu aceeași lungime de undă, dar cu intensitate de circa o sută de ori mai mică nu modifică efectul, valorile experimentale găsindu-se practic (în limita erorilor experimentale) pe aceeași curbă cu cele obținute la intensitate mai mare (fig. 3). Aceasta demonstrează apariția unui fenomen de saturare la nivele mici.

Scaderea permeabilității feritelor de mangan este determinată de difuzia electronică între ionii Mn^{2+} și Mn^{3+} [14], [15] aflați în poziții octaedrice și de fixarea pereților Bloch prin ionii Mn^{3+} . La baza efectului de dezacomodare stă, de asemenea, difuzia electronică dar aceasta este datorată vibrațiilor rețelei, pe cînd în cazul efectului evidențiat de noi salturile electronilor sînt fotoinduse.

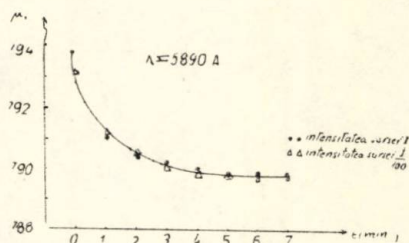


Fig. 3. Descreșterea fotoindusă a permeabilității în timp, sub acțiunea radiației cu lungimea de undă 589.6 nm.

Existența unor lungimi de undă eficiente și a altora ineficiente ar putea fi legată de structura nivelurilor energetice corespunzînd ionilor de mangan.

BIBLIOGRAFIE

1. R.W. Teal, D.W. Temple, Phys. Rev. 19, 904, (1969).
2. J.F. Dillon Jr., E.M. Gyorgy, J.P. Remeika, Phys. Rev. Lett. 22, 643 (1969).
3. J.F. Dillon Jr., E.M. Gyorgy, J.P. Remeika, Appl. Phys. Lett. 15, 221 (1969).

4. U. Enz, H. van der Heide, Solid State Commun. 6, 347, (1968).
5. J. Haisma, J. M. Robertson, U. Enz, Solid State Commun. 10, 1021 (1972).
6. K. Hisatake, K. Ohta, J. Physique Colloq. 38, (1-219), (1977).
7. M. Wurlitzer, W. Schaller, Phys. Stat. Sol. (a), 28, K 95 (1974).
8. M. Wurlitzer, W. Cibura, Phys. Stat. Sol. (a), 21, K 41 (1975).
9. K. Hisatake, K. Ohta, N. Ichinose, H. Yokoyama, Phys. Stat. Sol. (a), 26, K 75, (1974).
10. R. Metselaar, M.A.H. Hyuberts, Philips Res. Rep. 29, 453 (1974).
11. F.K. Lotgering, J. Phys. Chem. Solids 36, 1183 (1975).
12. P.S. Kuls, V.F. Kovalenko, Sov. Phys. Sol. State 17, 960 (1975).
13. K. Hisatake, Jap. J. Appl. Phys. 14, No. 6, 895 (1975).
14. A. Marais, T. Merceron, Phys. Stat. Sol. (a) 22, K 209 (1974).
15. T. Merceron, P. Bernstein, Phys. Stat. Sol. (a) 35, No. 2, 681 (1976).
16. P. Bernstein, T. Merceron, J. Phys. Colloq. 38, C1-211 (1977).
17. K. Hisatake, Y. Nagata, K. Ohta, Jap. J. Appl. Phys. 15 No. 9, 1823 (1976).
18. K. Hisatake, K. Ohta, J. Phys. Colloq. 38, C1-219 (1977).

The Photoinduced Decreasing of the Magnetic Permeability of Manganese Ferrites

The paper presents the photoinduced decreasing of the magnetic permeability of the manganese ferrites at the liquid nitrogen temperature.

Both white light and monochromatic light are used and the fact that this photomagnetic effect is strongly dependent upon the wavelength is shown.

It is also formal that the decrease of the permeability during the irradiation is practically the same in a wide range of intensities of the incident monochromatic light.

C.Z- 539.22:541.135.2

STUDIUL OPTIC AL ANIZOTROPIEI POLARIZABILITĂȚII MOLECULARE

PARASCHIVA VOLATIE*

În lucrare se prezintă o metodă de determinare a polarizabilităților principale ale moleculei, din măsurări de factor de depolarizare, constantă Kerr și indice de refracție.

În cazul unui mediu molecular, (gaz, lichid, cristal molecular) anizotropia mediului este condiționată atât de anizotropia moleculelor care-l compun, cât și de orientările lor mutuale.

Un mediu izotrop poate fi constituit din molecule anizotrope. De pildă, molecula de hidrogen este anizotropă; cu toate acestea, gazul hidrogen nu prezintă proprietăți anizotrope, deoarece moleculele au orientări dezordonate, ceea ce face ca proprietățile globale ale gazului să fie identice pe toate direcțiile. Dacă însă un astfel de mediu este supus unor acțiuni exterioare, el manifestă o anumită anizotropie.

În cele ce urmează ne vom referi la una din mărimile care conferă mediului o anizotropie optică, și anume la anizotropia polarizabilității moleculare, studiată pe baza fenomenului de împrăștiere a luminii și a efectului Kerr.

Prin fenomenul de împrăștiere a luminii se înțelege propagarea luminii într-un mediu oarecare după direcții diferite de cele prescrise de legile macroscopice ale ecuațiilor Maxwell. Pentru a împrăști lumina, un mediu trebuie să prezinte anumite neomogenități adică anumite abateri față de valoarea medie a unor mărimi. Smoluchowski [1, 2] a arătat că întotdeauna există fluctuații care reprezintă abateri de la starea cea mai probabilă, deci omogenitatea mediului nu se poate realiza riguros niciodată. Aceste fluctuații pot fi: de densitate, de temperatură, sau de orientare. Ultimele conduc la abateri față de orientarea statistică.

Fenomenul de împrăștiere a luminii aduce informații prețioase asupra structurii substanțelor, deoarece intensitatea luminii împrăștiată, starea de polarizare și componenta ei spectrală reflectă proprietățile mediului împrăștiator.

Manuscris predat redacției la data de 17 mai 1978.

* Asistent Catedra de fizică.

Considerăm un fascicul paralel de lumină naturală de intensitate I^0 care se propagă în direcția axei Ox . Această undă electromagnetică trecând printr-un mediu macroscopic izotrop, va induce într-o moleculă (n) a mediului, orientată la întâmplare, momente dipolare de componente p_i , proporționale cu câmpul electric E^0 al unde luminoase,

$$p_i^{(n)} = \sum_k a_{ik} E_k^0 \quad (1)$$

unde a_{ik} este componenta ik a tensorului de polarizabilitate.

Momentul dipolar al unui volum elementar v care conține N molecule orientate absolut la întâmplare, va avea componentele medii

$$p_i = P_i v = N \langle p_i^{(n)} \rangle \quad (2)$$

unde polarizarea mediului P_i reprezintă momentul dipolar indus al unității de volum.

La medierea tensorului de polarizabilitate, pentru un număr N mare de molecule, caz în care volumul v se comportă ca un mediu izotrop, tensorul polarizabilitate se transformă într-un scalar, iar componentele momentului dipolar indus de câmpul E^0 vor fi:

$$p_x = 0; \quad p_y = NaE_y^0; \quad p_z = NaE_z^0 \quad (3)$$

Din relațiile (3) rezultă: dacă polarizabilitatea α a unei molecule este aceeași în orice direcție, atunci direcțiile componentelor momentelor dipolare induse de câmpul electric și direcțiile componentelor acestui câmp coincid. Unda secundară va avea în acest caz componentele E_y^s și E_z^s , componenta E_x^s fiind nulă. La observarea în lungul axei y , se va vedea numai componenta E_z^s a luminii împrăștiată; lumina împrăștiată este total polarizată.

Totuși, într-un mediu molecular real, acest fapt nu are loc aproape niciodată [3, 4]. Dacă moleculele mediului prezintă o anizotropie a polarizabilității, la observarea în lungul axei y apare și componenta E_x^s a unde împrăștiată, adică, lumina este parțial depolarizată.

Gradul de depolarizare este definit prin relația:

$$\Delta = \frac{(E_x^s)^2}{(E_z^s)^2} \quad (4)$$

Apariția acestei depolarizări se explică prin anizotropia polarizabilității moleculelor și prin fluctuațiile de orientare a acestor molecule anizotrope.

Câmpul E^0 al unde electromagnetice incidente induce în molecula anizotropă un moment dipolar ale cărui componente nu au aceeași direcție cu componentele câmpului.

Într-un volum elementar v poate să existe același număr mediu $\langle N \rangle$ de molecule (deci să nu existe fluctuații de densitate), dar orientarea moleculelor anizotrope să prezinte fluctuații față de orientarea haotică;

în acest caz volumul elementar v capătă o anumită anizotropie a polarizabilității.

Ținând seama de relația Lorenz-Lorentz

$$\varepsilon - 1 = 4\pi \frac{N}{v} a \quad (5)$$

care leagă permitivitatea dielectrică ε de polarizabilitatea a , componentele momentului dipolar ale unui volum elementar v , indus de câmpul E^0 vor fi :

$$p_i = P_i \cdot v = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E_i^0 \cdot v \quad (6)$$

În cazul în care mediul prezintă atât fluctuații de densitate cât și de orientare a moleculelor anizotrope, fluctuațiile permitivității dielectrice se pot scrie :

$$\Delta\varepsilon_{ik} = \Delta\varepsilon^0 \delta_{ik} + \Delta\varepsilon'_{ik} \quad (7)$$

în care : δ_{ik} este simbolul Kronecker, $\Delta\varepsilon^0 = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \Delta\rho$ reprezintă fluctuația permitivității dielectrice generată de fluctuațiile de densitate ale mediului, iar $\Delta\varepsilon'_{ik}$, fluctuația permitivității dielectrice legată numai de fluctuația de orientare a moleculelor cu polarizabilitate anizotropă.

În baza relației (5), $\Delta\varepsilon'_{ik}$ se poate scrie :

$$\Delta\varepsilon'_{ik} = \frac{4\pi}{v} \sum_{n=1}^{<N>} (a_{ik}^{(n)} - \langle a_{ik}^{(n)} \rangle) = \frac{4\pi}{v} \sum_{n=1}^{<N>} \Delta a_{ik}^{(n)} \quad (8)$$

iar pentru fluctuațiile componentelor momentului dipolar indus, ținând seama de relațiile (6) și (7), se obține :

$$\Delta p_i = \Delta p_i^0 + \Delta p_i' = \frac{\Delta\varepsilon^0}{4\pi} E_i^0 v + \sum_{k=x,y,z} \sum_{n=1}^{<N>} \Delta a_{ik}^{(n)} E_k^0 \quad (9)$$

Cum câmpul electric al undei luminoase radiate de un dipol [5] într-un punct situat la distanța R de dipol ($R \gg$ decât dimensiunile dipolului) și care face unghiul θ cu dipolul este

$$E_\theta^0 = \frac{\omega^2}{Rc^2} p \sin \theta, \quad (10)$$

componentele câmpului electric al luminii împrăștiată de volumul v , vor fi :

$$E_{\theta i}^0 = \frac{\omega^2}{Rc^2} \sin \theta_i [\Delta p_i^0 + \Delta p_i'], \quad (11)$$

iar intensitatea luminii împrăștiată :

$$\langle (E_{\theta i}^s)^2 \rangle = \frac{\omega^4}{R^2 c^4} \sin^2 \theta_i [\langle (\Delta p_i^0)^2 \rangle + \langle 2\Delta p_i^0 \Delta p_i' \rangle + \langle (\Delta p_i')^2 \rangle] \quad (12)$$

Considerînd că fluctuațiile de densitate și fluctuațiile de orientare a moleculelor anizotrope sînt independente și ținînd seama de relația (9), pentru intensitatea luminii împrăștiată de volumul v datorită numai fluctuațiilor de orientare a moleculelor anizotrope rezultă :

$$\langle (E_{\theta i}^{s'})^2 \rangle = \frac{\omega^4}{R^2 c^4} \sin^2 \theta_i \langle \left(\sum_{k=x,y,z} \sum_{n=1}^{<N>} \Delta a_{ik}^{(n)} E_k^0 \right)^2 \rangle \quad (13)$$

În cazul cînd lumina incidentă este naturală, $\langle (E_k^0)^2 \rangle = \frac{I^0}{2}$. Întrucît fluctuațiile medii pătratice ale polarizabilității anizotrope sînt aceleași pentru toate moleculele, relația (13) devine :

$$\langle (E_{\theta i}^{s'})^2 \rangle = \frac{\omega^4}{R^2 c^4} \sin^2 \theta_i \langle N \rangle \frac{I^0}{2} \sum_{k=x,y,z} \langle (\Delta a_{ik})^2 \rangle \quad (14)$$

Din relația (14) se vede că intensitatea luminii împrăștiată datorită fluctuațiilor de orientare a moleculelor anizotrope se poate calcula dacă se cunoaște fluctuația medie pătratică a polarizabilității anizotrope a unei molecule.

Acest calcul se face considerînd un sistem de coordonate de laborator $Oxyz$, și un sistem de axe coordonate legat rigid de moleculă $O\xi\eta\zeta$; trecerea de la un sistem de coordonate la celălalt făcîndu-se cu ajutorul unghiurilor lui Euler.

Trecînd peste acest calcul, vom scrie direct componentele intensității luminii împrăștiată datorită fluctuațiilor de orientare a moleculelor anizotrope :

$$\begin{aligned} I_{\theta x}^{s'} &= k_x \frac{I^0}{2} \frac{2}{15} (A - B) \\ I_{\theta y}^{s'} &= k_y \frac{I^0}{2} \left[\frac{1}{15} (4A + B) - a^2 \right] \\ I_{\theta z}^{s'} &= k_z \frac{I^0}{2} \left[\frac{1}{15} (4A + B) - a^2 \right] \end{aligned} \quad (15)$$

în care s-au folosit notațiile :

$$k_i = \frac{\omega^4}{R^2 c^4} \sin^2 \theta_i V N_1 \quad (16)$$

$$A = a_\xi^2 + a_\eta^2 + a_\zeta^2 \quad (17)$$

$$B = a_\xi a_\eta + a_\eta a_\zeta + a_\zeta a_\xi \quad (18)$$

$$a = \frac{1}{3} (a_\xi + a_\eta + a_\zeta) \quad (19)$$

V fiind volumul împrăștiilor iar N_1 numărul de molecule din unitatea de volum.

Cum calculul intensității luminii împrăștiată datorită fluctuațiilor de densitate conduce la :

$$I_{\theta x} = 0; \quad I_{\theta y} = k_y a^2 \frac{I^0}{2}; \quad I_{\theta z} = k_z a^2 \frac{I^0}{2}, \quad (20)$$

rezultă pentru componentele intensității totale ale luminii împrăștiată, relațiile :

$$\begin{aligned} I_{\theta x}^2 &= k_x \frac{2}{15} (A - B) \frac{I^0}{2} \\ I_{\theta y}^2 &= k_y \frac{1}{15} (4A + B) \frac{I^0}{2} \\ I_{\theta z}^2 &= k_z \frac{1}{15} (4A + B) \frac{I^0}{2} \end{aligned} \quad (21)$$

La observarea în lungul axei y , gradul de depolarizare în cazul luminii incidente naturale va fi :

$$\Delta_u = \frac{2(a_\xi^2 + a_\eta^2 + a_\zeta^2 - a_\xi a_\eta - a_\eta a_\zeta - a_\zeta a_\xi)}{4(a_\xi^2 + a_\eta^2 + a_\zeta^2) + a_\xi a_\eta + a_\eta a_\zeta + a_\zeta a_\xi} \quad (22)$$

Dacă lumina incidentă pe volumul împrăștiilor este liniar polarizată în lungul axei z și are ca direcție de propagare direcția axei x , la observarea în lungul axei y gradul de depolarizare este dat de relația :

$$\Delta_v = \frac{a_\xi^2 + a_\eta^2 + a_\zeta^2 - a_\xi a_\eta - a_\eta a_\zeta - a_\zeta a_\xi}{3(a_\xi^2 + a_\eta^2 + a_\zeta^2) + 2(a_\xi a_\eta + a_\eta a_\zeta + a_\zeta a_\xi)} \quad (23)$$

Din relațiile (22) și (23) rezultă :

$$\Delta_u = \frac{2\Delta_v}{1 + \Delta_v} \quad (24)$$

Dacă moleculele se polarizează izotrop, adică dacă $a_\xi = a_\eta = a_\zeta = a$, din relațiile (22) și (23) rezultă :

$$\Delta_u = \Delta_v = 0 \quad (25)$$

În cazul anizotropiei totale a moleculei, deci cînd $a_\xi \neq 0$, iar $a_\eta = a_\zeta = 0$, din aceleași relații rezultă :

$$\Delta_u = \frac{1}{2}; \quad \Delta_v = \frac{1}{3} \quad (26)$$

Din relațiile (22), (25) și (26) reiese că măsurînd gradul de depolarizare pentru gaze, se poate aprecia anizotropia polarizabilității moleculei.

Valoarea experimentală a gradului de depolarizare pentru gaze este de cîteva sutimi, iar pentru lichide de ordinul zecimilor, deși lichidele au densități cu circa trei ordine de mărime mai mari. Ar rezulta că anizotropia polarizabilității unei molecule este mai mică în stare lichidă decît în stare gazoasă. În realitate, anizotropia polarizabilității unei molecule este aceeași atît în stare gazoasă cît și în stare lichidă [6]. În stare lichidă însă, moleculele nu se mai orientează independent unele față de altele, din care cauză lichidul apare ca fiind mai puțin anizotrop.

Pentru găsirea polarizabilităților principale a_x , a_y , a_z care reprezintă componentele tensorului de polarizabilitate al moleculei, sînt necesare trei ecuații. Adăugînd la relația (22) ecuația Lorenz-Lorentz scrisă pentru gaze,

$$n - 1 = 2\pi \frac{N}{v} \frac{1}{3} (a_x + a_y + a_z) \quad (27)$$

dispunem de două ecuații, care sînt suficiente numai în cazul în care două dintre componentele tensorului de polarizabilitate sînt egale :

$$a_z = a_1 \text{ și } a_x = a_y = a_2 \quad (28)$$

Pentru o moleculă de acest tip, folosind relațiile (22) și (27) se obțin următoarele valori pentru a_1 și a_2 :

$$a_1 = \frac{1}{2\pi N_1} (n - 1) \left[1 \pm 2 \sqrt{\frac{5\Delta_u}{6 - 7\Delta_u}} \right] \quad (29)$$

$$a_2 = \frac{1}{2\pi N_1} (n - 1) \left[1 \mp \sqrt{\frac{5\Delta_u}{6 - 7\Delta_u}} \right]$$

cu soluțiile :

$$a_1 > a_2; \quad a_2 > a_1 \quad (30)$$

Pentru alegerea uneia din cele două soluții sînt necesare raționamente fizice suplimentare.

În cazul unei molecule al cărei elipsoid de polarizabilitate are trei axe neegale, ecuațiile (22) și (27) nu sînt suficiente pentru a determina polarizabilitățile principale a_x , a_y și a_z . Este necesar să se găsească un alt fenomen din teoria căruia să rezulte a treia ecuație necesară. Unul din aceste fenomene este fenomenul de birefrință electrică provocată.

Kerr a observat că unele substanțe transparente izotrope, devin birefringente, deci anizotrope, cînd se află într-un cîmp electric, comportarea lor fiind asemenea unui cristal uniax, cu axa optică pe direcția cîmpului electric aplicat [7].

Dacă asupra unui mediu aflat într-un câmp electric E se lasă să cadă o undă luminoasă al cărei vector E^0 are direcția paralelă cu câmpul E , are loc fenomenul de birefrință, diferența de drum dintre raza ordinară și cea extraordinară fiind :

$$\frac{l(n_{//} - n_{\perp})}{\lambda_0} = \frac{l(n_{//} - n_{\perp})}{n\lambda} = BLE^2 \quad (31)$$

unde : B este o constantă care caracterizează mediul și depinde de temperatură și de lungimea de undă a radiației folosite ; l — lungimea drumului străbătut de lumină în mediu ; $n_{//}$ — indicele de refracție pentru raza extraordinară ; $n_{\perp}$ — indicele de refracție pentru raza ordinară, n — indicele de refracție al mediului în absența câmpului extern E . Din relația (31) rezultă :

$$\Delta n = B\lambda n E^2 = KE^2 \quad (32)$$

Apariția acestei anizotropii optice [8] se explică în modul următor : sub acțiunea câmpului electric E , moleculele mediului tind să ia poziția corespunzătoare energiei potențiale minime ; această poziție corespunde orientării moleculelor astfel încît direcția corespunzătoare celei mai mari polarizabilități să coincidă cu direcția câmpului electric aplicat E . Mișcarea termică tinde însă să perturbe aceste orientări ; se ajunge astfel la un echilibru statistic care depinde de temperatură.

O moleculă se poate caracteriza prin mărimile : a — tensor de polarizabilitate pentru frecvențe optice ; b — tensor de polarizabilitate statică, care determină interacțiunea moleculei cu câmpul electric static aplicat, μ — momentul electric de dipol permanent al moleculei.

Considerînd că asupra substanței așezate în câmpul electric E_z (orientat după direcția axei Oz) se lasă să cadă o rază de lumină liniar polarizată astfel încît direcția de vibrație a vectorului câmp electric E_z^0 să coincidă cu direcția câmpului static aplicat, teoria efectului Kerr în cazul gazelor conduce la :

$$\Delta n = 2\pi N_L (\Theta_1 + \Theta_2) E_z^2 \quad (33)$$

în care :

$$\Theta_1 = \frac{1}{45kT} [(b_1 - b_2)(a_1 - a_2) + (b_2 - b_3)(a_2 - a_3) + (b_3 - b_1)(a_3 - a_1)] \quad (34)$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{45k^2T^2} [(\mu_1^2 - \mu_2^2)(a_1 - a_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(a_2 - a_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(a_3 - a_1)] \quad (35)$$

k reprezentînd constanta lui Boltzmann, T — temperatura, iar N_L numărul lui Loschmidt.

Comparînd relațiile (32) și (33) se vede că expresia constantei Kerr poate fi scrisă sub forma :

$$K = 2\pi N_L (\Theta_1 + \Theta_2) = K_1 + K_2 \quad (36)$$

Dacă molecula este optic izotropă, rezultă din relațiile (34), (35) și (36) $K = 0$ și efectul Kerr nu apare.

Dacă molecula nu are un moment de dipol propriu, atunci $\Theta_2 = 0$ și rezultă pentru constanta Kerr :

$$K = 2\pi N_L \Theta_1 \quad (37)$$

Între polarizabilitatea optică a , polarizabilitatea statică b și permisivitatea dielectrică ε se poate scrie relația aproximativă :

$$\frac{b_1}{a_1} = \frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \frac{\varepsilon^0 - 1}{\varepsilon - 1} \quad (38)$$

unde ε^0 este permisivitatea dielectrică statică.

Folosind ecuațiile (38), putem scrie (34) sub forma :

$$\Theta_1 = \frac{1}{45kT} \frac{\varepsilon^0 - 1}{\varepsilon - 1} [(a_1 - a_2)^2 + (a_2 - a_3)^2 + (a_3 - a_1)^2] \quad (34')$$

și rezultă pentru constanta Kerr, în cazul în care molecula nu are moment de dipol propriu, relația :

$$K_1 = \frac{2\pi N_L}{45kT} \frac{\varepsilon^0 - 1}{\varepsilon - 1} [(a_1 - a_2)^2 + (a_2 - a_3)^2 + (a_3 - a_1)^2] \quad (39)$$

care exprimă legătura dintre constanta Kerr și polarizabilitățile principale ale moleculei.

Adăugînd la (39) ecuațiile (22) și (27) și presupunînd că $a_1 \neq a_2 \neq a_3$, putem determina toate cele trei componente principale ale polarizabilității moleculare din măsurări de indice de refracție (27), grad de depolarizare (22) al luminii împrăștiată și constantă Kerr K_1 (39).

În cazul în care molecula are un moment dipolar propriu, atunci de obicei $K_2 \gg K_1$, și putem neglija pe K_1 într-o serie de cazuri.

Cînd $K_1 \simeq K_2$, aceste cantități se pot separa prin dependența lor de temperatură, dependență ce a fost confirmată de măsurările lui Stuart și Volkman pentru gaze.

Expresia lui Θ_2 din (35) se simplifică foarte mult [9] dacă momentul dipolar al unei molecule plane este situat în planul format de axele principale 1 și 2 ale moleculei, și face un unghi α cu a_2 , adică : $\mu_1 = \mu \sin \alpha$ și $\mu_2 = \mu \cos \alpha$ iar $\mu_3 = 0$.

În acest caz special, Θ_2 devine :

$$\Theta_2 = \frac{1}{45k^2T^2} \mu^2 [3 \cos^2 \alpha (a_2 - a_1) + 2a_1 - a_2 - a_3] \quad (40)$$

Cazul care duce la o expresie și mai simplă pentru Θ_2 , este acela în care momentul dipolar propriu al moleculei este îndreptat în lungul uneia din axele principale ale moleculei [9, 10]. În acest caz :

$$\Theta_2 = \frac{1}{45k^2T^2} \mu^2 (2a_2 - a_3 - a_1) \quad (41)$$

ceea ce conduce la :

$$K_2 = 2\pi N_L \Theta_2 = \frac{2\pi N_L}{45 k^2 T^2} \mu^2 (2a_2 - a_3 - a_1) \quad (42)$$

În acest caz cele trei componente principale ale polarizabilității se pot calcula din relațiile : (27) care conduce la

$$a_1 + a_2 + a_3 = \frac{3(n-1)}{2\pi N_L} \equiv R \quad (43)$$

(42) care conduce la :

$$2a_2 - a_3 - a_1 = \frac{45 k^2 T^2 K_2}{2\pi N_L \mu^2} \equiv C \quad (44)$$

și (22) care conduce la :

$$(a_1 - a_2)^2 + (a_2 - a_3)^2 + (a_3 - a_1)^2 = \frac{90 \Delta_u}{6 - 7\Delta_u} \left(\frac{n-1}{2\pi N_L} \right)^2 \equiv D \quad (45)$$

Din ultimele trei relații, rezultă :

$$a_2 = \frac{R + C}{3} \quad (46)$$

$$a_1 = \frac{2R - C}{6} + \frac{1}{18} \sqrt{3(2D - C^2)} \quad (47)$$

$$a_3 = \frac{2R - C}{6} - \frac{1}{18} \sqrt{3(2D - C^2)} \quad (48)$$

În relația (36) K_1 este totdeauna pozitiv.

Constanta Kerr poate fi negativă pentru o anumită substanță (fapt verificat experimental și în cazul lichidelor), deoarece Θ_2 — relația (35) și deci K_2 din relația (36) devine negativ în cazul unei molecule plane pentru care $\mu_3 = \mu$ iar $\mu_1 = \mu_2 = 0$, și $a_1 > a_3$.

Din cauza câmpului molecular intern, în cazul lichidelor nu se poate determina polarizabilitatea reală a unei molecule, ci numai polarizabilitatea efectivă, care este mai mică decât polarizabilitatea moleculei în stare de vapori datorită orientării reciproce a moleculelor.

Spre exemplu, pentru molecula de clorură de metil (CH_3Cl) și nitrobenzen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$), polarizabilitățile principale [11] au valorile :

Substanța	Starea	$a_1(\text{cm}^3)$	$a_2(\text{cm}^3)$	$a_3(\text{cm}^3)$
CH_3Cl	lichid	50,9	41,1	41,1
	vapori	54,2	41,4	41,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	lichid	120,0	86,2	161,7
	vapori	132,5	77,5	177,6

Conform teoriei Clausius-Mosotti, care consideră molecula ca un elipsoid de axe r_1, r_2, r_3 , între polarizabilitățile principale ale moleculei și axele ei se poate scrie [10] relația empirică :

$$a_1 : a_2 : a_3 = r_1 : r_2 : r_3 \quad (49)$$

În cazul în care nu se cunoaște gradul de depolarizare, calculind dimensiunile moleculei cu ajutorul distanțelor internucleare și a razelor de acțiune moleculară, din relația empirică (49) și din măsurări de indice de refracție se pot calcula polarizabilitățile principale ale moleculei. Concordanța între valorile obținute astfel și cele obținute prin măsurări de grad de depolarizare a luminii împrăștiată și constantă Kerr, este surprinzător de bună în cazul măsurărilor pe gaze [12, 13].

Pentru calculul polarizabilităților principale, se pot folosi și alte mărimi legate de structura moleculei însăși, sau a mediului în ansamblu. Așa de exemplu, Le Fevre și Le Fevre, în cazul naftalinei s-au folosit de faptul că axa celei mai mari polarizabilități cade în lungul axei C a cristalului. Cunoscând densitatea și indicele de refracție al acestei direcții, autorii au calculat polarizabilitatea pe această direcție.

Experiența arată că moleculele cu simetrie ridicată prezintă o anizotropie optică mică, deci un grad de depolarizare mic, iar cele cu simetrie scăzută o anizotropie optică mai mare, deci un grad de depolarizare mai mare.

Existența sau inexistența unui moment de dipol permanent pentru o moleculă, are influență asupra elipsoidului de polarizabilitate optică.

Din tabelul următor se observă că trecind de la metan la derivații săi, polarizabilitățile principale cresc; crește deasemeni și gradul de depolarizare a luminii împrăștiată [11]. Acest fapt se observă și în cazul benzenului și a derivatului benzenic — clorbenzenul.

Dacă molecula are o axă de simetrie, două din polarizabilitățile principale sînt egale între ele.

Să comparăm ca exemplu molecula de clorură de metil cu cea de cloroform. Ambele molecule au o simetrie de rotație, iar momentele dipolare cad în direcția axei de simetrie a_1 , adică în direcția legăturii $C-Cl$ respectiv $C-H$. Clorura de metil are constanta Kerr pozitivă $K = 36,5 \cdot 10^{-15}$ (C.G.S.) și un moment de dipol mare; axa celei mai mari polarizabilități este pe direcția legăturii $C-Cl$.

Cloroformul are constanta Kerr negativă $K = -7,7 \cdot 10^{-15}$ (C.G.S.) și un moment de dipol mic; rezultă că axa celei mai mari polarizabilități este perpendiculară pe axa de simetrie. Acestea erau de așteptat deoarece la CH_3Cl dipolii induși se rezumă doar la atomul de Cl și cel de C , adică a_{max} cade pe linia de legătură dintre acești atomi, pe cînd la $CHCl_3$, din cauza interacțiunii precumpănitoare a celor trei atomi de Cl , a_{max} se află în planul format de cei trei atomi de Cl . În cazul CH_3Cl elipsoidul de polarizabilitate este alungit, pe cînd la $CHCl_3$, este turtit.

În încheiere, subliniem că polarizabilitățile principale ale unei molecule se pot determina din măsurări de indice de refracție, grad de depolarizare a luminii împrăștiată și de constantă Kerr.

Denumirea substanței	Formula	$\Delta_n \cdot 10$	Polarizabilitățile principale $\times 10^{25}$			Momentul dipolar $\times 10^{18}$ Debye	Obs.
			a_1 (cm ³)	a_2 (cm ³)	a_3 (cm ³)		
Metan	CH ₄	0	26,1	26,1	26,1	0	tetraedru regulat
Clorură de metil	CH ₃ Cl	1,5–2	54,2	41,4	41,4	1,8	tetraedru a ₁ axă de simetrie
Cloroform	CHCl ₃	1,6–1,8	66,8	90,1	90,1	0,95	tetraedru a ₁ axă de simetrie
Tetraclorură de carbon	CCl ₄	0,5	105	105	105	0,1	tetraedru regulat
Benzen	C ₆ H ₆	4,2	123,1	63,5	123,5	0,345	moleculă plană, a ₂ axă de simetrie
Clorbenzen	C ₆ H ₅ Cl	4,6	132,4	75,8	159,3	0,9	moleculă plană
Sulfura de carbon	CS ₂	11–14	154,4	55,4	55,4	0,326	moleculă plană a ₁ axă de simetrie
Bioxid de sulf	SO ₂	3,1–4,1	54,9	27,2	34,9	1,7	moleculă plană a ₂ $\perp$ pe O–S–O

BIBLIOGRAFIE

1. M. Smoluchowski, Ann. Physik 4, 25, 205 (1908).
2. M. Smoluchowski, Phil. Mag. 6, 23, 165 (1912).
3. M. V. Volkenstein, Moleculiarnaia Optica Leningrad (1950).
4. L. L. Fabelinskii, Molecular Scattering of Light, Plenum Press New York (1968).
5. P. P. Feofilov, The Physical Basis of Polarized Emission New York (1961).
6. R. Gans, Ann. Phys. 65, 97 (1921).
7. J. Kerr, Phil. Mag.(4), 50, 337 (1875).
8. P. Langevin, J. Phys. Radium 7, 249 (1910).
9. H. A. Stuart, Z. Phys. 55, 358 (1929).
10. H. A. Stuart, Molekustruktur Berlin – New York (1967).
11. Landolt, Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen.
12. Le Fevre, Le Fevre, Rev. Pure Appl. Chem. Austral 5, 261 (1955).
13. Le Fevre..., Chem. Soc. 1465 (1958); 119. 128 (1960).

The Optical Study of Anisotropy Molecular Polarisability

In this paper is presented a method for determination of principal molecular polarizabilities by measurements of depolarization factor, Kerr constant and refractive index.

C.Z. 661.183.12

**SEPARĂRI CU SCHIMBĂTORI DE IONI ÎN PREZENȚA AGENȚILOR
DE COMPLEXARE. V. STUDIU COMPARATIV ASUPRA FIXĂRII
UNOR COMPLEXONAȚI METALICI PE RĂȘINI CATIONICE**

ELENA JERCAN, CRISTINA MUȘAT

În prezenta lucrare s-a studiat în paralel comportarea a patru complexoni : etilendiaminotetraacetic (EDTA), ciclohexandiaminotetra acetic (CDTA), hidroxietildiaminotriacetic (HEDTA) și nitrilotriacetic (NTA), în prezența schimbătorilor cationici, în cazul a două elemente : cupru și magneziu, ale căror combinații complexe au stabilități foarte diferite.

Lucrarea are drept scop aprecierea eficienței separărilor, în condițiile de lucru precizate.

Studii anterioare (1, 2, 3, 4) au investigat posibilitățile de elaborare a unor previziuni asupra metodologiei necesare pentru separarea eficientă a unui număr mare de elemente pe rășini cationice, în prezența următorilor agenți complexanți de tip complexon : etilendiaminotetraacetic (EDTA), ciclohexandiaminotetraacetic (CDTA), hidroxietilendiaminotriacetic (HEDTA) și nitrilotriacetic (NTA).

Pentru fiecare din acești reactivi s-a studiat posibilitatea de formare a complexonaților metalici, prin intermediul calculării constantelor condiționale de stabilitate (K') și posibilitățile de separare ale acestora prin intermediul valorilor coeficienților condiționali de distribuție (D'_M), pentru un număr de 15—20 elemente, în diverse condiții de lucru.

În prezenta lucrare se urmărește compararea celor patru complexoni studiați, pentru realizarea scopului arătat. În vederea sublinierii diferenței de acțiune a reactivilor precizați am abordat un studiu numai pentru două elemente, care să reprezinte diferențele investigate, ușurând astfel alegerea metodologiei de adoptat. Astfel au fost selecționate elementele cupru și magneziu, ai căror complexonați se caracterizează prin stabilități foarte diferite, urmărindu-se comportarea lor în cele patru situații, respectiv în prezența celor patru complexoni menționați.

Prin compararea comportamentului celor două elemente, se observă pentru magneziu o tendință mai puțin accentuată de a forma complexonați, complecși anionici negativi, rezultând o afinitate pronunțată pentru

rășina cationică, în timp ce cuprul, formînd în schimb complexonați foarte stabili, prezintă o afinitate mult mai mică față de cationit.

În fig. 1 sînt reprezentate variațiile valorilor coeficienților condiționali de distribuție în funcție de pH, pentru complexonații elementelor cupru și magneziu, cu cei patru complexoni, pentru două concentrații ale acestora și anume fig. 1(a) pentru concentrația în ligand $10^{-1} M$, iar fig. 1(b) pentru $10^{-3} M$, folosind în ambele cazuri eluant $[NaCl] = 10^{-1} M$.

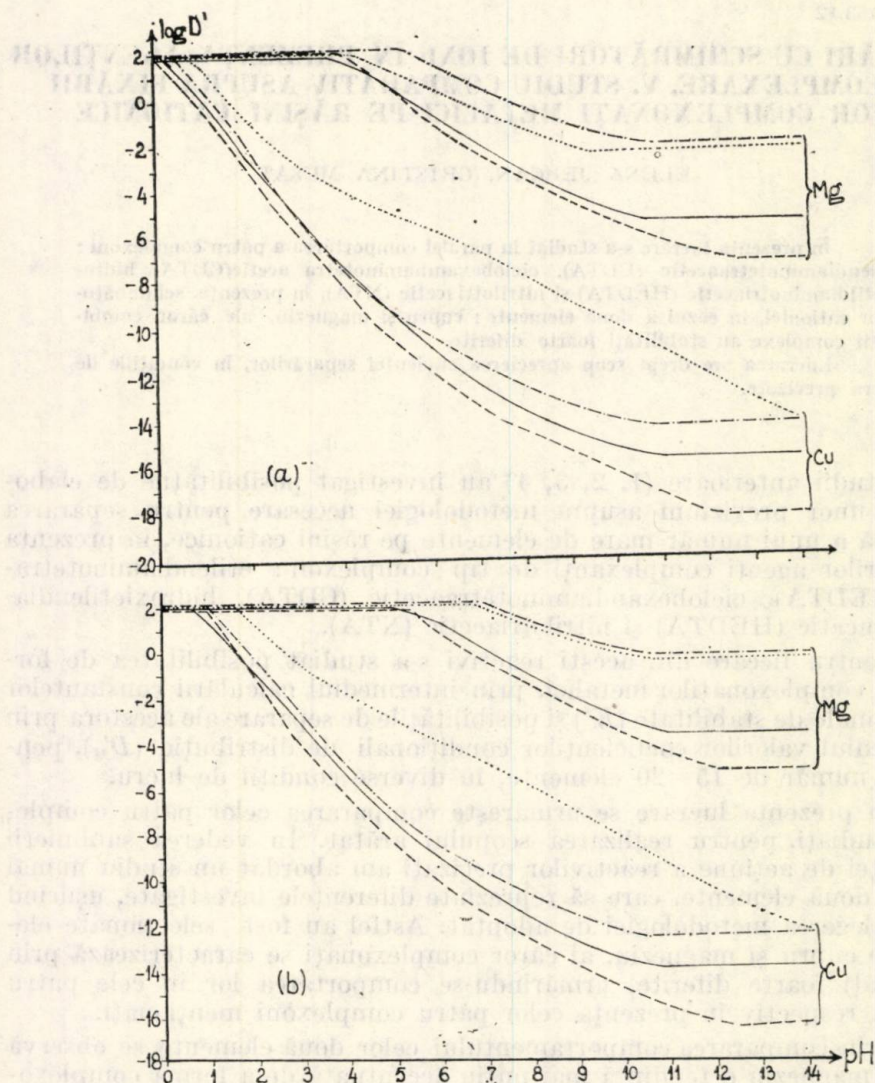


Fig. 1 : Variația $\log D'$ în funcție de pH pentru Cu și Mg cu complexonii EDTA (—) CDTA (—), HEDTA (—) și NTA (...).

(a) $[L] = 10^{-1} M$;

(b) $[L] = 10^{-3} M$.

Din figurile 1(a) și 1(b) se observă, pentru elementul Mg, care este mai puternic reținut pe rășină comportări quasisimilare pentru perechile de complexoni EDTA și CDTA, respectiv HEDTA și NTA. Faptul că HEDTA este un acid aminotriacetic a condus la o comportare asemănătoare cu celălalt complexon tribazic NTA.

Valorile $\log D'_M$ sînt influențate de concentrația ligandului, fapt ce a determinat alegerea a două concentrații net diferite de ligand (10^{-1} și $10^{-3} M$) concentrația în eluant rămînînd în ambele cazuri constantă.

Influența concentrației ligandului se sesizează în graficele arătate în lungimea palierului, respectiv valoarea de pH la care elementul începe să părăsească rășina. Se observă că, cu cît concentrația ligandului complexant este mai mare, cu atît valoarea de pH la care elementul părăsește rășina va fi mai mică. Astfel magneziul, sub influența complexonilor de concentrație $10^{-3} M$ va începe să părăsească rășina la pH-ul variînd în funcție de natura ligandului între 4,6 și 6,9 (fig. 1 b), iar dacă se mărește concentrația liganzilor la $10^{-1} M$ părăsirea rășinii de către magneziu se va face la valori de pH cuprinse între 3,7 și 5,5 (fig. 1 a). În cazul cuprului comportarea va fi asemănătoare, diferind numai valorile de pH la care începe părăsirea rășinii și anume: între 0 și 0,8 pentru o concentrație a ligandului de $10^{-1} M$ și între 0,7 și 1,5 pentru soluții de complexoni $10^{-3} M$.

Un alt factor care acționează asupra valorii de pH la care $\log D'_M$ părăsește palierul, este constanta de formare a complexonaților. Cu cît aceasta este mai mare, cu atît elementul va părăsi mai ușor rășina.

Dacă pentru magneziu se observă o comportare asemănătoare pentru EDTA și CDTA, respectiv HEDTA și NTA, în cazul cuprului apare o comportare mai diferită sub acțiunea acidului nitrilotriacetic comparativ cu a celorlalți complexoni. Această comportare se explică prin intervenția formării complexului hidroxilic $Cu(NTA(OH))_2$ caracterizat prin constanta de stabilitate $K_{ML(OH)}$ cu valoarea $10^{4.7}$.

Din observarea figurilor 1(a) și 1(b) se vede că separarea cea mai eficientă este posibilă în prezența HEDTA, pentru care diferența între valoarea $\log D'_{Mg}$ aflat pe palier și $\log D'_{Cu}$ aflat pe panta de variație este maximă, respectiv 12 unități pentru $[HEDTA] = 10^{-1} M$ și 11,6 unități pentru $[HEDTA] = 10^{-3} M$.

Parametrul cel mai important care acționează asupra valorilor $\log D'_M$ este $\alpha_{M(L)}$, motiv pentru care s-au calculat și reprezentat grafic valorile $\log \alpha_{M(L)}$ în funcție de pH la aceleași două elemente, Cu și Mg și anume pentru fiecare din cei patru agenți complexanți studiați.

Fig. 2 reprezintă variația valorilor $\log \alpha_{M(L)}$ în funcție de pH ale cuprului și magneziului pentru două concentrații diferite în ligand: $10^{-1} M$ (fig. 2 a) și $10^{-3} M$ (fig. 2 b).

Concentrația ligandului acționează de asemenea asupra valorilor $\alpha_{M(L)}$ creșterea concentrației conducînd la o mărire a valorilor $\log \alpha_{M(L)}$ și o micșorare a pH-ului la care această valoare nu mai este nulă, deci intervine sensibil în expresia coeficientului condițional de distribuție.

Limita inferioară a valorilor $\log D'_M$ pentru care elementul M se poate considera complet nereținut pe schimbător cationici, deci existînd

în soluție sub formă de complex negativ, este dată de valoarea parametru-
lui $\alpha_{M(L)}$, care pentru cele două concentrații în complexon indicate este :
pentru $[L] = 10^{-1}M$, $\alpha_{M(L)} = 10^5$, iar pentru $[L] = 10^{-3}M$, $\alpha_{M(L)} = 10^3$.

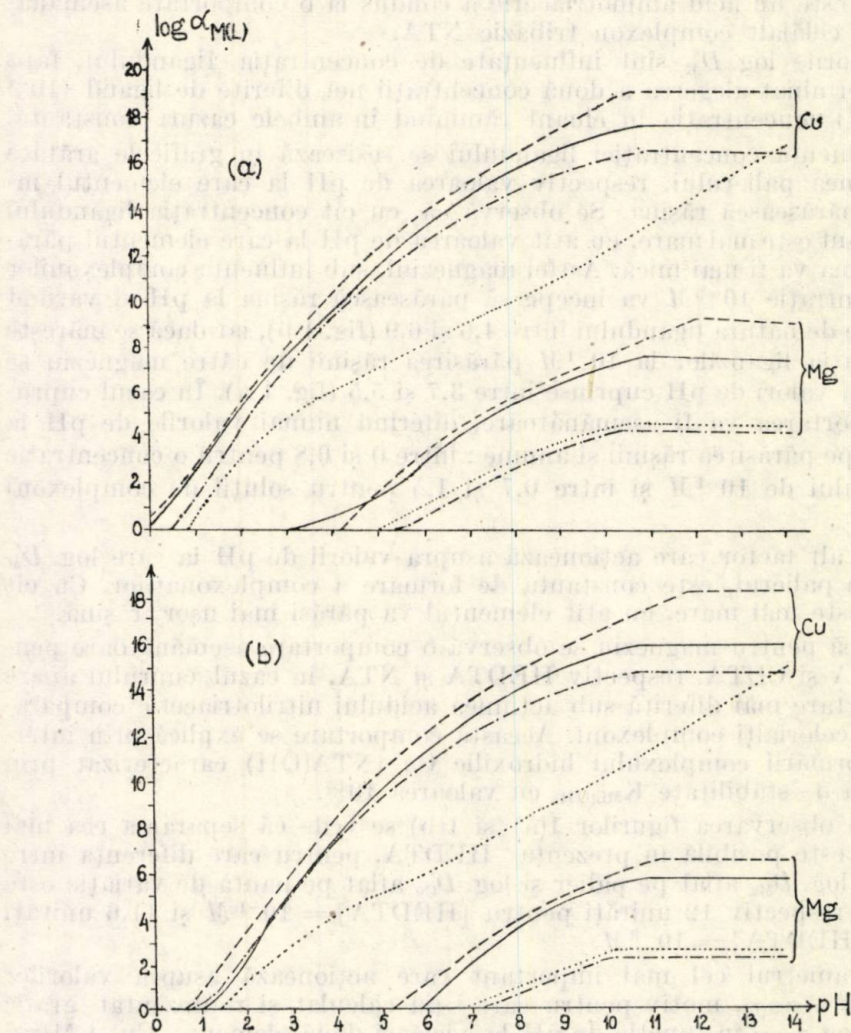


Figura 2 : Variația valorilor $\log \alpha_{M(L)}$ în funcție de pH pentru elemen-
tele Cu și Mg cu complexonii EDTA (—), CDTA (---), HEDTA (-.-) și
NTA (...).

(a) $[L] = 10^{-1}M$;

(b) $[L] = 10^{-3}M$.

Condițiile precizate mai sus apar în metoda separărilor cu ajutorul
schimbătorilor de ioni prin simpla operație de echilibrare.

În concluzie, în acest studiu este subliniată diferența de comportare
a acelor patru complexoni. Efectuându-se o paralelă prin intermediul

coeficientului condițional de distribuție și a parametrilor $\alpha_{M(L)}$, se evită timpul necesar tatonărilor experimentale, ușurând alegerea celei mai eficace metode de lucru.

BIBLIOGRAFIE

1. Popa, G., Jercan, E., Lucrările celei de a treia Conferințe Naționale de Chimie Analitică, Brașov, România, IV, 29, 1971.
2. Jercan, E.; Mușat, C., Revue roumaine de chimie, în curs de apariție.
3. Jercan, E., Mușat, C., Buletinul Institutului Politehnic București, n° 2/78 Seria chimie metalurgie. p. 27.
4. Jercan, E., Mușat, C., Buletinul Institutului Politehnic București, n° 4/78 Seria Chimie-metalurgie p. 25

Séparations à échangeurs d'ions en présence des agente de complexation

Dans ce travail on a étudié parallèlement le comportement des quatre complexones : les acides étilendiaminotetracétique (EDTA), ciclohexandiaminotetracétique (CDTA), hydroxiéthylendiaminotriacétique (HEDTA) et nitrilotriacétique (NTA), en présence des échangeurs cationique, quand ils interviennent en deux concentrations (10^{-1} et 10^{-3} M) dans le cas des deux éléments : Cu et Mg, qui forment des combinaisons complexes avec des stabilités très différentes.

Le devoir a le but l'appréciation de l'efficacité des séparations, dans les conditions de travail précisées.

Die Kommission hat die Aufgabe, die Ergebnisse der Arbeit der Kommission in der letzten Periode zu veröffentlichen und die Ergebnisse der Arbeit der Kommission in der letzten Periode zu veröffentlichen.

VERGLEICHENDE ARBEIT

Die Kommission hat die Aufgabe, die Ergebnisse der Arbeit der Kommission in der letzten Periode zu veröffentlichen und die Ergebnisse der Arbeit der Kommission in der letzten Periode zu veröffentlichen.

VERGLEICHENDE ARBEIT

Die Kommission hat die Aufgabe, die Ergebnisse der Arbeit der Kommission in der letzten Periode zu veröffentlichen und die Ergebnisse der Arbeit der Kommission in der letzten Periode zu veröffentlichen.

C.Z. 547.286

COMPUȘI DE INCLUZIUNE AI TIOUREEI CU CETONE CICLICE

ADALGIZA STRATULĂ CIOBANU, DOINA VERDEȚ DINU, N. DINU *

În lucrarea de față s-au pus în evidență combinațiile de incluziune pe care le formează tiaciclohexanona, unele combinații dispiranice ale sale, unele cetone biciclice cu punte și derivați ai acestora cu tioureea.

Formarea combinațiilor de incluziune scoate în evidență factorul steric determinant în obținerea acestor tipuri de combinații și constituie o metodă de separare a unor compuși greu de separat pe altă cale.

Tioureea formează compuși de incluziune cu un număr mare de compuși organici ca : hidrocarburi, derivați halogenați, alcooli, aldehide, cetone, etc.[1, 2, 3].

Formarea unui compus de incluziune cu tioureea — indiferent de tipul structurii — se realizează în mod frecvent într-o soluție saturată a componentei de includere și a celui inclus. Utilizarea soluțiilor saturate — sau chiar suprasaturate — are drept scop micșorarea posibilității de disociere a compusului format, întrucât acesta este în echilibru cu constituenții săi.

Atît prin natura componentului de includere cît și prin modul destul de comod de obținere a acestui tip de combinații, compușii de incluziune constituie o clasă deosebit de importantă în procesele de separare a unor componente dintr-un amestec în mod succesiv, separare care este însoțită de purificarea componentului extras, cît și pentru stabilizarea unor compuși care în condiții normale sînt instabili. Stabilitatea compușilor de incluziune formați cu tioureea, este reflectată de temperatura de disociere în componenții corespunzători; stabilitatea este cu atît mai mare cu cît temperatura de disociere este mai ridicată și cu cît intervalul de temperatură în care are loc disocierea este mai mic.

Pornind de la aceste constatări, în vederea separării unor izomeri sau a unor componenți puri dintr-o serie de amestecuri s-a reușit obținerea unor combinații de incluziune cu unele cetone mono și biciclice cu punte, cu unii derivați ai acestora și a unor compuși dispiranici.

Manuscris predat redacției la data de 10 octombrie 1978.

* Conf. dr. Catedra de Chimie organică și tehnologie organică; Cercetător; Cercetător dr. Institutul național de motoare.

Cunoscut fiind faptul că ciclohexanona și homologii săi formează destul de ușor combinații de incluziune, s-a încercat obținerea acestora cu tiaciclohexanona.

Introducerea unui heteroatom — în cazul de față sulfurul — în locul unei grupe metilen, aduce după sine o diferențiere în ceea ce privește condițiile de formare a aductului, în sensul că trebuie mărită concentrația soluției de tiouree și micșorată temperatura de lucru.

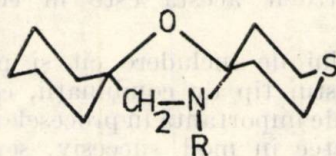
O probă de tiaciclohexanonă purificată prin recristalizare, la cromatografie în strat subțire prezintă trei componente.

După efectuarea combinației de incluziune și descompunerea aductului format, se evidențiază la cromatografie în strat subțire, prezența unei singure componente, implicit a avut loc aductarea unei singure componente, fapt care ne conduce la concluzia că este posibilă izolarea unor componente pure din amestecuri.

Analiza spectrului în infraroșu al aductului format cu tiaciclohexanona prezintă o serie de deplasări, foarte mici, ale unor benzi de absorbție față de tioureea pură, determinate de faptul că tioureea trece din sistemul tetragonal de cristalizare în sistemul hexagonal, fapte puse în evidență și în cazul altor cercetări [4].

Se constată deasemenea ca și în celelalte cazuri [4], că benzile caracteristice tioureei pure, se regăsesc în spectrul aductului, ca de exemplu banda de vibrație $C = S$ de la 1413 cm^{-1} (intensitatea absorbției însă în cazul aductului este mai mică).

S-a încercat deasemenea, obținerea unor combinații de incluziune cu unele combinații dispiranice ale tiaciclohexanonei ca de exemplu 7-oxo-11-tia-14-aza-dispiro [5,1,5,2] pentadecanul și a compusului 14 N-acetilat. I. În cazul dispiranului, ciclul oxazolidinic constituie planul moleculei, față de care ciclurile ciclohexanice și tiaciclohexanice adoptă conformații scaun și scaun invers în planuri perpendiculare.



R - H

- COCH₃

- COC₆H₅

I.



II.

Diametrul secțiunii transversale permite formarea combinațiilor de incluziune, obținând cristale tipice și anume prisme hexagonale, transparente.

Acetilarea la azot aduce după sine însă, o oarecare limitare a posibilității de formare a aductului, datorită creșterii diametrului secțiunii transversale a ciclului oxazolidinic. În condiții mai energice, se constată totuși formarea combinației de incluziune.

Prin introducerea radicalului benzoil, pe molecula dispiranului, nu mai are loc formarea combinației de incluziune; această comportare se

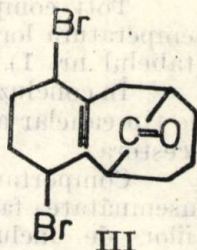
poate pune pe seama diametrului secțiunii transversale care depășește în acest caz valoarea corespunzătoare formării combinației.

În cazul cetonelor biciclice cu punte, ca de exemplu triciclo [7, 3, 1.0^{2,7}] tridecan 2-en-13-onă II, formarea compusului de incluziune nu ridică probleme speciale.

Cristalele obținute au forma specifică arătată mai sus, iar spectrul IR și analiza elementară (tabelul nr. 1) pune în evidență formarea aductului.

Analiza spectrului IR al cetonei nesaturate, cit și al aceleia obținute prin descompunerea aductului, conduce la concluzia că prezintă aceleași benzi; deasemenea banda de vibrație C=S, din spectrul aductului specifică tioureei apare tot la 1413 cm⁻¹, ca și în cazul tioureei pure, însă de o intensitate mai mică.

Introducerea a doi atomi de brom în molecula cetonei, conduce la 3,6 dibrom triciclo [7.3.1.0^{2,7}] tridecan 2-en-13-onă III, în care dimensiunea moleculei, determină evident o creștere a diametrului secțiunii transversale, astfel că obținerea combinației de incluziune este deosebit de dificilă și



Tabelul 1

Compusul de incluziune a substanței	Raport molar tiouree : compus	Temp. disociere °C	Temp. topire °C	N %		S %	
				calc.	găsit.	calc.	găsit
	3,3 : 0,7	102—105	179—180	38,49	34,27	25,29	28,25
	4,1 : 1	158—163	180	28,13	34,78	18,46	26,43
	3,1 : 0,9	120—122	180	32,54	36,92	28,47	30,53
	5,2 : 1	160—162	180	16,66	28,90	18,46	35,42

* urme de tiouree

** exces de tiouree

mai mult decât atât, așa cum reiese din tabelul nr. 1 se constată prezența unei cantități mari de tiouree tetragonală.

Diferența de comportare la aductare a cetonei nesaturate și a derivatului bromurat, putând constitui o posibilitate de separare a celor două componente, dificil de spearat prin metodele obișnuite.

Toți compușii de incluziune obținuți au fost caracterizați prin temperatura lor de disociere, de topire, prin dozarea sulfului și azotului (tabelul nr. 1).

În concluzie, în lucrarea de față s-au obținut combinații de incluziune, de tip canelar ale unor cetone mono și biciclice cît și a unor derivați ale acestora.

Comportarea la aductare a substanțelor menționate scoate în evidență însemnătatea factorului steric ca factor determinant în obținerea combinațiilor de incluziune.

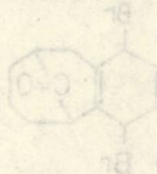
BIBLIOGRAFIE

1. Schlenk, H., Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids, 2, 243, 1954.
2. Cramer, F., Einschlussverbindungen, Springer, Heidelberg, 1954.
3. Montel, G., Bull. Soc. Chem. France, 1955, 1013.
4. G. Nicolau și C. Greff, Revista de Chimie, București 22, 140 (1971).

Composés d'inclusion de la thiourée avec des cétones cycliques

On a étudié les composés d'inclusion de la thiourée avec thiacyclohexanone, combinaisons spiraniques dérivées de la thiacyclohexanone et de quelques cétones bicycliques.

La formation des combinaisons d'inclusion met en évidence l'influence du facteur stérique qui joue un rôle déterminant dans la formation de ces combinaisons.



C.Z. 546.59+546.321+546.19

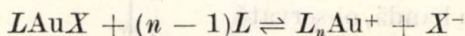
COMBINAȚII COMPLEXE ALE Au(I) CU FOSFINE ȘI STIBINE TERȚIARE

MARIA NEGOIU, LIDIA PARUTA *

În continuarea preocupărilor noastre în domeniul combinațiilor complexe cu fosfine, arsine, stibine, în prezenta lucrare ne propunem sinteza și studiul unor combinații complexe ale Au(I) cu fosfine și stibine terțiare de tipul $AuXMR_3$, unde $M = P, Sb$; $X = Cl, Br, I, SCN$; $R =$ orto-, meta-, paratolil sau orto-, meta-, paraxilil. Compușii sînt caracterizați prin analiză elementară, măsurători de conductibilitate, spectre în ultraviolet și vizibil, precum și determinări de masă moleculară.

În ultimii ani combinațiile unor metale tranziționale cu fosfine, arsine, stibine, prezintă un interes deosebit datorită posibilității aplicării lor drept catalizatori, în special în reacțiile de hidrogenare. Activitatea catalitică este legată de prezența la atomul metalic central a unor orbitale vacante de energie joasă, care pot forma cu ionul hidrogen legături slabe prin acceptare de electroni de la acesta. Caracterul acestor legături și deci activitatea catalitică a combinațiilor complexe este afectată foarte mult de natura celorlalți liganzi prezenți în sfere de coordinare a combinației considerate [1].

Primele încercări de a prepara un complex stabil al Au(I) cu trifenilstibina, printr-o metodă asemănătoare cu cele folosite pentru trifenilfosfină și trifenilarsină, au fost făcute de Kasenally, Lewis și Nyholm [2]. Mai târziu A.D. Westland [3] reușește să obțină cloro- și bromoderivații Au(I) cu trifenilstibina după echilibrul:



În lucrările noastre, sintezele complexelor Au(I) au pornit de la acidul tetracloroauric care tratat cu triarilfosfine sau stibine a condus la obținerea unui număr de compuși de tipul $AuXMR_3$; unde $M = P, Sb$; $X = Cl, Br, I, SCN$; $R =$ orto-, meta-, paratolil sau orto-, meta-, paraxilil.

Manuscris predat redacției la data de 10 aprilie 1978.

* Șef lucrări dr.; Cercetător dr. Catedra de Chimie și tehnologie anorganică.

Rezultate și discuții

În scopul obținerii unor informații semnificative cu privire la structura sau tipul legăturii chimice existente în acești compuși, s-a folosit spectroscopia electronică de reflexie. Au fost, astfel, înregistrate spectrele de reflexie în ultraviolet în domeniul 220–360 nm atât ale complexelor obținuți de noi cât și ale liganzilor liberi.

Important de menționat este faptul că nu s-au obținut benzi de absorbție în vizibil pentru nici unul din complexii preparați. Aceasta este o dovadă a existenței aurului în treapta de valență I, adică este vorba de o configurație d^{10} , pentru care teoria câmpului cristalin nu prevede tranziții electronice în vizibil.

Pentru exemplificare în fig. 1 se reprezintă spectrul de absorbție în ultraviolet al *p*-tritoliilfosfinei și respectiv al complexilor halogenați ai aurului cu același ligand.

Benzile observate între 230–360 nm, le-am atribuit tranzițiilor în tritoliilfosfină, deci sînt considerate benzi proprii ligandului. Aceste benzi plasate în ultraviolet pentru triarilfosfine sînt interpretate satisfăcător în termenii unui model de tran-

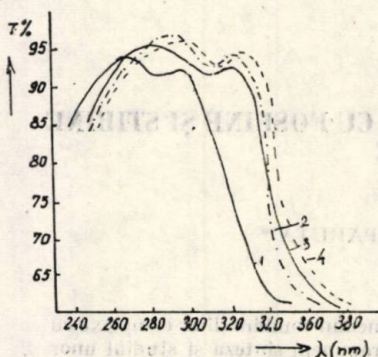


Figura 1. Spectrele electronice în ultraviolet ale compusilor :

1. Tri-*p*-toliilfosfina
2. $[\text{AuCl}(\text{P-}p\text{-tolil}_3)]$
3. $[\text{AuBr}(\text{P-}p\text{-tolil}_3)]$
4. $[\text{AuI}(\text{P-}p\text{-tolil}_3)]$

sfer de sarcină [4–6], de pe unele orbitale ale ligandului pe alte orbitale ale ligandului.

H.H. Jaffé și M. Orchin [7] raportează, în aceste spectre, o singură bandă în regiunea 230–270 nm.

Cullen și Hochstrasser [5] găsesc pe lângă banda principală o bandă secundară la lungimi de undă mai mari. Datele noastre asupra tritoliilfosfinei arată prezența a două benzi, una mai pronunțată la 270 nm și alta mai slabă la 290 nm. Banda intensă dată de tranziția $n \rightarrow \pi^*$ implică excitarea unui electron din dubletul neparticipant al atomului de fosfor într-o orbitală π^* de antilegătură a nucleului benzenic.

Cea de a doua bandă, observată de noi, plasată în jur de 290 nm se atribuie unei tranziții electronice în inelul aromatic notată $\pi \rightarrow \pi^*$.

Deplasarea batocromă a ambelor benzi „primară” și „secundară” în raport cu benzile tritoliilfosfinei, este o dovadă a formării legăturii P-Au .

În fig. 2 sînt prezentate spectrele de absorbție în ultraviolet ale

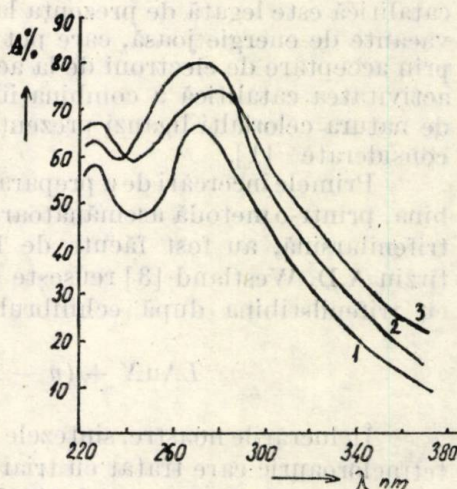


Figura 2. Spectrele electronice în ultraviolet ale complexelor :

1. $[\text{AuCl}(\text{Sb-}p\text{-tolil}_3)]$
2. $[\text{AuBr}(\text{Sb-}p\text{-tolil}_3)]$
3. $[\text{AuI}(\text{Sb-}p\text{-tolil}_3)]$

compuşilor Au(I) cu *p*-tritolilstibina. Se pot observa cele două benzi la 240 și 280 nm. Se remarcă faptul că în urma coordinării aceste benzi sînt afectate în modul următor :

— tranziția $n \rightarrow \pi^*$ prin participarea orbitalei sp^3 a stibiului în legătura coordinativă σ cu aurul (I).

— tranziția $\pi \rightarrow \pi^*$ prin micșorarea delocalizării electronilor π ai grupării tolil pe orbitalele d ale stibiului în urma participării acestora în legături coordinative $Au(d^{10}) \rightarrow Sb(6d)$.

Observăm la arilstibinele metil substituite că tranziția $n \rightarrow \pi^*$ se deplasează spre frecvențe mai mici arătînd astfel o mai mare interacție de conjugare a dubletului electronic liber al stibiului cu nucleul aromatic, dubletul devenind mai puțin disponibil pentru realizarea legăturii coordinative, decît în trifenilstibină, de exemplu. Această deplasare are loc progresiv, în funcție de natura, poziția și numărul substituenților, așa cum se poate observa din spectrele electronice ale compuşilor Au(I) cu tolil și xililstibine și respectiv al liganzilor liberi (fig. 3 și 4).

Practic se confirmă același lucru și anume stabilitatea și randamentul în sintezele compuşilor preparați scad cu numărul grupărilor metil grefate la nucleul aromatic și cu apropierea lor la atomul donor. De asemenea, se remarcă faptul că cea de a doua bandă din spectru, notată cu $\pi \rightarrow \pi^*$, atribuită tranziției electronice în nucleul aromatic, spre deosebire de prima, nu este practic afectată.

În general se mai observă din spectrele electronice o deplasare mai mare în cazul complexelor iodurați, față de cei clorurați sau bromurați. Acest lucru poate fi explicat dacă aplicăm ideea polarizării mutuale.

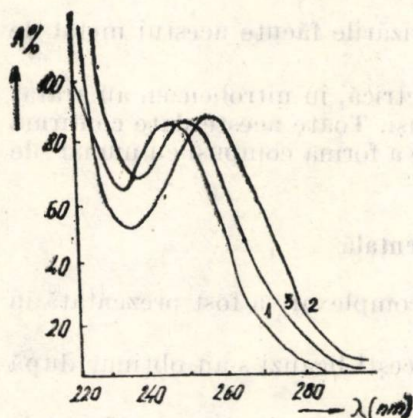


Figura 3. Spectrele electronice în ultra-violet ale liganzilor :

1. Trifenilstibina
2. Tri-o-tolilstibina
3. Tri-m-tolilstibina

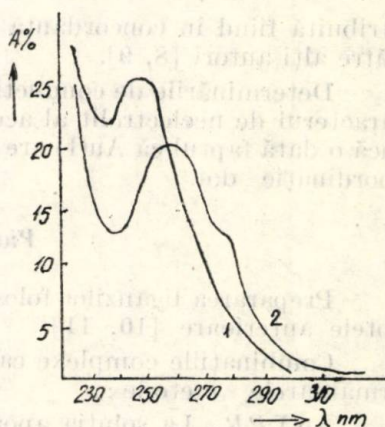


Figura 4. Spectrele electronice în ultra-violet ale liganzilor :

1. Tri-m-tolilstibina
2. Tri-m-xililstibina

Determinările spectrale au fost corelate cu determinări de masă moleculară și conductibilitate electrică (tabel 1).

Determinările de masă moleculară, după metoda Rast, pledează în favoarea faptului că toți acești compuși ai Au(I) sînt monomeri, formula

Tabelul 1

Combinatii complexe ale Au(I) de tipul $AuXMR_3$

Compusul	Mase moleculare		Obs.	Conduct. molară ($\Lambda^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$) PhNO ₂ , 22°C
	Teoretic	Experim.		
[AuCl(P-p-tolil ₃)]	537,02	498	monomer	3,07
[AuCl(Sb o-tolil ₃)]	627,45	516	monomer	1,76
[AuCl(Sb m-tolil ₃)]	627,45	503	monomer	1,90
[AuCl(Sb p-tolil ₃)]	627,45	596	monomer	1,10
[AuBr(Sb p-tolil ₃)]	751,62	610	monomer	0,98
[AuBr(Sb o-xilil ₃)]	793,58	636	monomer	1,60
[AuI(Sb m-tolil ₃)]	718,71	610	monomer	1,98
[AuI(Sb p-tolil ₃)]	718,71	595	monomer	2
[AuI(Sb o-tolil ₃)]	718,71	605	monomer	2,10
[AuI(Sb p-xilil ₃)]	760,67	690	monomer	1,69
[AuSCN(Sb p-tolil ₃)]	589,86	495	monomer	0,79

atribuită fiind în concordanță cu caracterizările făcute acestui metal de către alți autori [8, 9].

Determinările de conductibilitate electrică, în nitrobenzen au arătat caracterul de neelectrolit al acestor compuși. Toate aceste date confirmă încă o dată faptul că Au(I) are tendința de a forma compuși cu număr de coordinație doi.

Parte experimentală

Prepararea liganzilor folosiți pentru complexare a fost prezentată în notele anterioare [10, 11].

Combinatiile complexe care conțin acești liganzi s-au obținut după următoarele metode:

AuXPR₃. La soluția apoasă de acid tetracloroauric s-a adăugat la temperatura de -8°C prin agitare puternică, o suspensie de tri-p-tolil-fosfină în alcool etilic. Temperatura nu a depășit -4°C. Reacția a avut loc imediat cu separarea unui precipitat de culoare cenușie. S-a recristalizat din alcool etilic fierbinte. p.t. = 196-197°C; randament = 65%.

AuXSbR₃. La soluția apoasă de acid tetracloroauric se adaugă suspensia de stibină în alcool. Amestecul se refluxează pe baie de apă până la dispariția culorii galbene, iar apoi se răcește până când începe să se separe cristalele compusului. Se recristalizează din tetrahidrofuran prin adăugare înceată de eter de petrol la temperatura de 30-60°C.

În cazul bromoderivaților se pleacă de la compusul AuClSbR_3 care se dizolvă în acetonă la rece (1 mol în 40 ml acetonă). Se adaugă foarte încet 1 ml de acid bromhidric. Se evaporă solutul sub presiune redusă până la uscare. Rezidiul astfel obținut se recrystalizează din tetrahidrofuran prin adăugare înceată de eter de petrol. Bromoderivați obținuți sint mult mai stabili decât cloro- complecșii.

Iododerivații se obțin analog bromoderivaților înlocuind în sinteză acidul bromhidric cu iodura de potasiu.

AuSCNSbR_3 . S-a obținut cu ajutorul sulfocianurii de potasiu, analog bromo- și iododerivaților.

Compoziția chimică a compuşilor a fost verificată prin analize chimice de carbon, hidrogen (tabel 2).

Tabelul 2

Date analitice

Compusul	C %		H %		N %	
	teor.	exp.	teor.	exp.	teor.	exp.
$[\text{AuCl}(\text{P-tolil}_3)]$	46,95	46,62	3,68	3,70		
$[\text{AuBr}(\text{P-tolil}_3)]$	43,33	43,01	3,60	3,59		
$[\text{AuI}(\text{P-tolil}_3)]$	40,09	39,79	3,33	3,34		
$[\text{AuCl}(\text{Sb-tolil}_3)]$	40,10	39,90	3,30	3,20		
$[\text{AuBr}(\text{Sb-tolil}_3)]$	37,50	37,30	3,10	3,00		
$[\text{AuI}(\text{Sb-tolil}_3)]$	35,90	35,60	2,90	2,85		
$[\text{AuBr}(\text{Sb-xilil}_3)]$	40,30	40,02	3,70	3,59		
$[\text{AuI}(\text{Sb-xilil}_3)]$	37,80	37,50	3,50	3,30		
$[\text{AuSCN}(\text{Sb-tolil}_3)]$	44,70	44,60	3,62	3,54	2,90	2,10

Caracteristic pentru toți acești compuşii ai Au(I), este faptul că se prezintă sub formă de pulberi frumos cristalizate. Sint solubile în alcool, cloroform și benzen, insolubili în eter, acetonă și apă.

BIBLIOGRAFIE

1. J.F. Young, J.A. Osborn, G. Wilkinson, Chem. Comm 131 (1965).
2. A.S. Kasenally, J. Lewis, S. Nyholm, J. Chem. Soc. 3405 (1965).
3. A.D. Westland, Canad Journal Chem. 4135 (1969).
4. D.J. Phillips, S.Y. Tyree Jr., J. Chem. Soc. A. 83, 1806 (1961).
5. W.R. Cullen, R.M. Hochstrasser, J. Mol. Spectr., 5, 118 (1960).
6. W.R. Cullen, B.R. Green, J. Mol. Spectr. 4, 224 (1959).

7. H.H. Jaffé, M. Orchin, Theory and Application of UV Spectroscopy Wiley, N-Y, 497 (1962).
8. F.G. Mann, D. Purdie, J. Chem. Soc. 1235 (1939).
9. R.A. Pennemon, L-H. Jones, J. Chem. Soc., 28, 169 (1958).
10. M. Negoiu, P. Spacu, Analele Univ. Chim. Bucuresti 19, 1, 73 (1970).
11. J.S. Heirs, Organic Synthesis 1, 555 (1961).

Complexes of Au(I) with Tertiary Phosphine and Stibine

The present paper deals with the preparation of complexes Au(I) with tertiary phosphine and stibine of the type $AuXMR_3$ ($M = P, Sb$; $X = Cl, Br, I, SCN$; $R = \text{orto-, meta-, paratolyl and orto-, meta-, paraxilyl}$). The compounds have been characterized by elementary chemical analysis, conductivity measurements, UV and visible spectra. There have been also determined the molecular masses of the complex combinations obtained.

Complex	Found	Calcd	Found	Calcd	Found	Calcd
$[AuCl(PPh_3)]$	40.70	40.70	37.50	37.50	34.30	34.30
$[AuBr(PPh_3)]$	40.70	40.70	37.50	37.50	34.30	34.30
$[AuI(PPh_3)]$	40.70	40.70	37.50	37.50	34.30	34.30
$[AuSCN(PPh_3)]$	40.70	40.70	37.50	37.50	34.30	34.30
$[AuCl(PPh_3)]$	40.70	40.70	37.50	37.50	34.30	34.30
$[AuBr(PPh_3)]$	40.70	40.70	37.50	37.50	34.30	34.30
$[AuI(PPh_3)]$	40.70	40.70	37.50	37.50	34.30	34.30
$[AuSCN(PPh_3)]$	40.70	40.70	37.50	37.50	34.30	34.30
$[AuCl(PPh_3)]$	40.70	40.70	37.50	37.50	34.30	34.30
$[AuBr(PPh_3)]$	40.70	40.70	37.50	37.50	34.30	34.30
$[AuI(PPh_3)]$	40.70	40.70	37.50	37.50	34.30	34.30
$[AuSCN(PPh_3)]$	40.70	40.70	37.50	37.50	34.30	34.30

INGINERIE CHIMICĂ

C.Z.: 666.763.66.041

**EXPERIMENTĂRI PRIVIND UTILIZAREA REFRACTARELOR
NEFASONATE LA CĂPTUȘIREA CUPTOARELOR CU VATRĂ
PĂȘITOARE***

I. TEOREANU, N. CIOCEA, C. DRAGOMIR, A. SZABO, V. BERTALAN,
M. CURCUBĂȚĂ *

Sînt prezentate proprietățile fizico-chimice ale unor refractare plastice indigene care au fost experimentate la căptușirea cuptoarelor cu vatră pășitoare.

Introducere

În industria metalurgică, cuptoarele cu vatră pășitoare servesc pentru reincălzirea sau egalizarea temperaturii semifabricatelor.

În ultimul timp, la aceste tipuri de cuptoare, au fost realizate, în afara căptușelilor refractare din cărămizi fasonate și arse, căptușeli din mase și betoane refractare nefasonate (v. [1]). Alegerea între căptușirea cu material fasonat sau stamparea cu mase refractare este o problemă de ordin tehnic și mai puțin de ordin economic. Acolo unde se folosesc mai mult cărămizile normale și mai puțin cele cu format complicat, este mai rentabilă folosirea cărămizilor, în timp ce masele și betoanele refractare se folosesc în cazul în care sînt necesare multe cărămizi cu formate diferite.

La fel ca la cuptoarele cu propulsie, folosirea maselor de stampare și a betoanelor refractare are loc în zona arzătoarelor, pereților și bolților [2 — 4]. Aici apare în plus problema căptușirii sistemului pășitor și vetrei fixe.

După datele oferite de literatura de specialitate, în multe cazuri, pereții laterali și bolta cuptorului cu vatră pășitoare sînt realizați din mase refractare plastice cu aproximativ 47—50% Al_2O_3 , vatra — în funcție de temperatura de exploatare din diferitele zone ale cuptorului — din mase alumino-cromitice și respectiv silico-aluminoase, iar arzătoarele din mase superaluminoase cu aprox. 70% Al_2O_3 . Fiecare din aceste părți ale cuptorului au în plus două sau mai multe straturi de materiale izolatoare rezistente la temperatură. Orificiile pentru evacuarea tunderului sînt confecționate din mase refractare cu aprox. 80% Al_2O_3 , iar canalele de fum din betoane refractare cu aprox. 40% Al_2O_3 .

Manuscris predat redacției la data de 9 ianuarie 1979.

* Prof. dr. docent ing.; Dr. ing. Catedra Tehnologia silicaților și compuşilor oxidici;
Ing.; Ing. Institutul de Cercetări Metalurgice București; Ing. I.P.R. Pleașa—Ploiești;
Ing. C.O.S. Tirgoviște.

Lucrările efectuate și prezentate în continuare se referă la încercările de experimentare a unor căptușeli refractare monolitice indigene la vetrele cuptoarelor cu vatră pășitoare, destinate încălzirii țagelilor de la C.O.S. Tirgoviște.

Din punct de vedere constructiv și vetrele acestor cuptoare sînt formate dintr-o parte fixă (vatră fixă) și alta mobilă — pășitoare (lonjeroane mobile), dispuse pe întreaga lungime a cuptorului.

Ținînd seama de distribuția temperaturilor și de rolul pe care îl joacă aceste cuptoare se pot distinge mai multe zone de încălzire: Zona I — de preîncălzire, Zona a II-a — de încălzire și Zona III-a — de egalizare și evacuare a țagelilor din cuptor.

Refractarele monolitice, importate inițial, pentru căptușirea vetrelor acestor cuptoare au fost mase refractare plastice silicoaluminoase cu aprox. 32 — 35% Al_2O_3 (pentru zona de preîncălzire și stratul de izolație din zonele de încălzire și egalizare), cu aprox. 45% Al_2O_3 (pentru căptușirea lonjeroanelor și a vetrei fixe din zona II-a (de încălzire) și mase refractare plastice aluminocromitice cu aprox. 10% Cr_2O_3 (pentru zona de egalizare și de evacuare a țagelilor din cuptor).

1. Lucrări efectuate

În scopul înlocuirii produselor din import au fost fabricate și experimentate la căptușirea vetrei, mai multe loturi de mase refractare, al căror conținut în Al_2O_3 a fost cuprins între 40 și 70%.

În vederea alegerii celor mai convenabile mase, experimentările efectuate au ținut seama de solicitările existente în fiecare zonă a cuptorului. Astfel, în zona I — de preîncălzire și parțial în zona a II-a de încălzire — unde refractarele pentru căptușirea vetrei sînt solicitate termic de la aprox. 250°C (la intrarea în cuptor) la 1000°C — s-a experimentat o masă refractară plastică de stampare cu aprox. 40% Al_2O_3 (notată MP-40). Pe lângă solicitările termice, această masă refractară trebuie să reziste și la șocurile mecanice provocate de țagelile în deplasare prin pășire, avînd rol de strat de uzură pentru zonele amintite.

În zona II-a de încălzire, ca urmare a solicitărilor termice mai mari — s-a experimentat o masă refractară plastică cu aprox. 50% Al_2O_3 (notată MP — 50), iar în zona III-a solicitată cel mai puternic din punct de vedere termic (temperatura de regim de aprox. 1250°C) au fost experimentate două tipuri de mase refractare: superaluminoasă cu un conținut de aprox. 70% Al_2O_3 (notată MP — 70) și aluminocromitică, cu aprox. 65% Al_2O_3 și 8% Cr_2O_3 . Atît masele refractare MP-50, MP-70 cît și respectiv masa aluminocromitică suferă șocurile mecanice ale țagelilor în deplasarea lor prin cuptor.

În compoziția maselor refractare experimentate cu conținut de 40—50% Al_2O_3 intră șamota superaluminoasă și masa caolinoasă plastică cu proporții mici de electrocorindon. De asemenea, s-a introdus și un adaos de nisip cuarțos în scopul micșorării contracției la ardere a căptușelilor respective. Pentru a se asigura o rezistență mecanică convenabilă atît în timpul uscării cît și după ardere, produsele au fost legate „chimic” cu acid fosforic.

Caracteristicile fizice ale maselor refractare plastice (MP-40 și MP-50), realizate în condiții industriale la I.P.R. Pleșa Ploiești, sînt prezentate în tabelele 1 și 2.

Tabelul 1

Caracteristicile fizice ale masei refractare plastice MP-40

După ardere la temperatură °C	Greut. volumetrică, kg/dm ³	Densit. aparentă g/cm ³	Capacitatea de absorbție %	Porozitate aparentă %	Variația liniară la încălzire %	Rezistența la compresune daN/cm ²	Rezistența la încovoiere daN/cm ²
produs crud	2,31	—	—	—	—	—	—
păstrat 24 ore în aer	2,19	—	—	—	—0,70	—	—
110	2,15	—	—	—	—0,80	100	15
400	2,10	2,08	11,50	24	—0,80	140	25
600	2,05	2,03	11,80	24	—0,90	135	20
800	2,07	2,04	12,00	24	—0,70	160	20
1000	2,00	2,00	13,1	26	—0,70	190	35
1200	2,03	2,02	11,8	24	—0,90	200	40
1400	2,00	2,01	10,7	21	—1,15	250	55

Tabelul 2

Caracteristicile fizice ale masei refractare plastice MP-50

După ardere la temperatură, °C	Greut. volumetrică, kg/dm ³	Densitatea aparentă g/cm ³	Capacit. de absorbție %	Porozit. apar. %	Variația liniară la încălzire %	Rezistența la compresune daN/cm ²	Rezistența la încovoiere daN/cm ²
produs crud	2,38	—	—	—	—	—	—
păstrat 24 ore în aer	2,25	—	—	—	—0,70	—	—
110	2,19	—	—	—	—0,80	110	25
400	2,16	2,20	11,30	25	—0,82	125	30
600	2,18	2,19	11,40	25	—0,92	135	30
800	2,16	2,16	12,00	26	—0,90	130	45
1000	2,16	2,18	11,90	26	—0,95	185	58
1200	2,18	2,17	11,50	25	—1,00	190	55
1400	2,20	2,21	9,51	21	—1,20	220	65

În compoziția masei superaluminoase (MP-70) intră în proporție importantă electrocorindonul; samota superaluminoasă și masa caolinoasă. Pe lângă acești componenți, masa aluminocromitică mai conține și cromită. Liantul chimic utilizat este, de asemenea, acidul fosforic.

Caracteristicile fizice ale acestor mase (MP-70 și masa aluminocromitică) sînt prezentate în tabelul 3.

Din datele prezentate în tabelul 1 și 2 rezultă că ambele compoziții de mase refractare plastice au după ardere și răcire, la temperaturile menționate, numai contracții, care variază de la —0,7 % la —1,15 % (—1,20 %).

Dacă se ține seama de valorile pe care le are contracția, după arderea celor două mase la temperaturile de exploatare din cuptor, se poate aprecia că ele sînt satisfăcătoare scopului arătat. Se menționează totuși că loturile

fabricate la I.P.R. Pleașa nu au avut, întotdeauna, o calitate constantă, ceea ce a făcut ca uneori umiditatea excesivă a masei să provoace contracții mari la uscare și ardere.

Tabelul 3

Caracteristicile fizice ale maselor refractare plastice superaluminoase (MP-70) și aluminocromitică

Tipul masei	După ardere la temperatura °C	Greut. volumetr. kg/dm ³	Densitatea aparentă g/cm ³	Capacit. de absorbție %	Porozit. aparentă %	Variația liniară la încălzire %	Rezistența la compresivă daN/cm ²	Rezistența la încovoiere daN/cm ²
MP-70	produs crud	2,58	—	—	—	—	—	—
	800	2,46	2,46	9,4	23,0	-0,7	175	45
	1000	2,45	2,47	9,6	24,0	-0,71	220	60
	1200	2,41	2,45	9,7	24,0	-0,65	280	65
	1400	2,45	2,47	8,9	22,0	-0,65	300	80
aluminocromitică	produs crud	2,70	—	—	—	—	—	—
	800	2,55	2,58	9,3	24	-0,5	200	55
	1100	2,54	2,52	9,1	23	-0,6	250	70
	1300	2,55	2,55	9,4	24	-0,5	300	75
	1500	2,55	2,58	8,8	23	-0,5	350	90

Densitățile aparente ale maselor refractare arse au valori foarte apropiate; valorile lor cresc odată cu conținutul în Al_2O_3 și respectiv Cr_2O_3 .

Rezistențele mecanice (la compresivă și încovoiere) ale maselor refractare utilizate sînt ceva mai mici decît cele ale cărămizilor refractare arse cu conținut echivalent de Al_2O_3 .

Deoarece apariția unor fisuri la uscarea și arderea căptușelilor din mase refractare (mai ales mase refractare plastice este aproape inevitabilă, s-a încercat dirijarea acestor fisuri prin execuția unor fante (rosturi de dilatare) subțiri (1—2 mm grosime) care au fost trasate la distanța de aprox. 1 m, una de alta și pe o adîncime de aprox. o treime din grosimea căptușelii vetrei.

Masele refractare menționate au fost livrate atît sub forma uscată (pulverulentă), iar liantul chimic și apa s-au adăugat la locul de punere în operă (fiind stampate ca toate masele de stampare semiumede), cit și ca mase refractare plastice, gata de utilizare, fără alte prelucrări.

În urma experimentărilor efectuate a rezultat că este mai indicat să se utilizeze mase refractare plastice fasonate sub formă de blocuri (calupuri) decît să se stampeze mase pulverulente, care au tendință mai mare de stratificare. În acest din urmă caz, deslipirea straturilor de masă refractară de către țagălele care freacă vatra, prin pășirea lor, este mai mare și distruge-re vetrei este mai rapidă.

Utilizarea maselor refractare plastice, pe lingă faptul că permite o stampare a calupurilor în direcția orizontală (direcția orizontală a ciocanului de stampare), asigură o viteză mai mare de instalare a căptușelii refractare, o grosime mai mare a straturilor care rezultă în urma stampării și

orientează aceste straturi într-o poziție diferită față de cea a maselor, stampate semiuscat (pulverulente). Această orientare a straturilor îmbunătățește comportarea lor la uzura provocată de mișcarea țagelilor în cuptor.

După aproximativ 4 luni de la instalare, căptușelile vetrelor executate cu masele experimentale sint într-o stare corespunzătoare de funcționare.

Concluzii

Încercările de căptușire a vetrei cuptoarelor cu vatră pășitoare cu mase refractare monolitice indigene legate chimic, scot în evidență necesitatea utilizării a trei tipuri de mase refractare plastice a căror alegere este făcută după solicitările întâlnite în fiecare zonă a cuptorului.

Deși într-o fază incipientă, aceste încercări au arătat posibilitatea folosirii în zona de temperatură înaltă a unei mase aluminocromitice sau superaluminoase (cu peste 70% Al_2O_3).

BIBLIOGRAFIE

1. I. Teoreanu, N. Ciocea, Lianți, mase și betoane refractare. Editura Tehnică, 1977, București.
2. N. Ciocea ș.a. Refractare monolitice indigene utilizate la căptușirea cuptoarelor cu propulsie. Sesiunea de Comunicări Științifice I.C.E.M., 1977.
3. H. Stein, Klepzig Fachberichte nr. 7, 307, 1973.
4. F. Schellberg ș.a. Zement — Kalk — Cips, 26 (10), 457, 1975.

The Experiments of the Monolithic Refractories Utilization for the Balking — type Furnaces Lining

The physico-chemical properties of the indigenously plastic refractories, which have been experimented at lining of the balking-type furnaces are presented.

orderly and regular, and the results obtained are in good agreement with the results obtained by other authors. The results obtained are in good agreement with the results obtained by other authors. The results obtained are in good agreement with the results obtained by other authors.

CONCLUSIONS

The results of the experiments show that the rate of the reaction is determined by the rate of the reaction. The results of the experiments show that the rate of the reaction is determined by the rate of the reaction. The results of the experiments show that the rate of the reaction is determined by the rate of the reaction.

REFERENCES

1. A. A. Kiselev, V. A. Kiseleva, and V. A. Kiselev, *Chem. Abstr.*, 1977, 107, 107.
2. A. A. Kiselev, V. A. Kiseleva, and V. A. Kiselev, *Chem. Abstr.*, 1977, 107, 107.
3. A. A. Kiselev, V. A. Kiseleva, and V. A. Kiselev, *Chem. Abstr.*, 1977, 107, 107.
4. A. A. Kiselev, V. A. Kiseleva, and V. A. Kiselev, *Chem. Abstr.*, 1977, 107, 107.

The results of the experiments show that the rate of the reaction is determined by the rate of the reaction. The results of the experiments show that the rate of the reaction is determined by the rate of the reaction. The results of the experiments show that the rate of the reaction is determined by the rate of the reaction.

C.Z. : 541.48

**DETERMINAREA PARAMETRILOR CINETICI ÎN SĂRURI
TOPITE PRIN METODA VOLTAMETRIEI CICLICE**

S. STERNBERG, T. VIȘAN *

S-a utilizat metoda voltametriei ciclice pentru determinarea parametrilor cinetici (constantele de viteză k_s și densitățile curenților de schimb i_0) în procesele electrochimice ale ionilor Ca^{2+} și Sr^{2+} în KNO_3 topit.

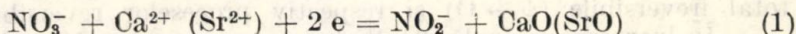
Constanta de viteză pentru transferul de electroni este evaluată din diferența potențialelor de maxim și din viteza de variație a potențialului. Această metodă asigură o cale extrem de rapidă și de simplă pentru aflarea parametrilor cinetici ai reacției electrochimice.

Valorile calculate pentru k_s și i_0 sînt în concordanță satisfăcătoare cu alte date în aceleași sisteme topite.

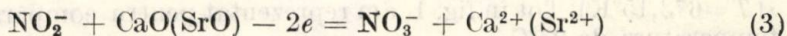
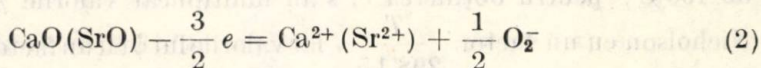
Introducere

În cadrul unor lucrări anterioare [1—3] s-au prezentat studii prin metoda voltametriei ciclice ale proceselor catodice în sistemele de săruri topite $\text{Ca}^{2+}/\text{KNO}_3$ și $\text{Sr}^{2+}/\text{KNO}_3$ la 400 °C. Ciclovoltagramele în aceste topituri prezintă maxime catodice în domeniile de potențiale de $-0,6 \div -0,75$ V, respectiv de $-0,9 \div -1,1$ V și corespunzător, maxime anodice reprezentînd dizolvarea produsului depus catodic, la $+0,5 \div -0,2$ V, respectiv $-0,3 \div -0,5$ V. Reacțiile corespunzătoare celor două procese de electrod sînt :

— pentru procesul catodic



— pentru procesul anodic, una din reacțiile



Deși reacția (3) reprezintă reacția inversă procesului catodic, totuși noi considerăm că reacția (2) exprimă corect procesul anodic [1, 2]

Din compararea diferenței mari, de circa 400—600 mV, care există chiar la viteze lente de variație a potențialului ($v = 0,005 - 0,4$ V/s), între potențialul de maxim catodic (E_{pc}) și cel de maxim anodic (E_{pa}) pen-

Manuscris predat redacției la data de 24 ianuarie 1979

* Prof. dr. docent ing.; Asist. dr. ing. Catedra de chimie fizică și tehnologie electrochimică.

tru aceşti ioni alcalino-pământoşi, cu valoarea teoretică $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 2,3 \frac{RT}{nF} = 67 \text{ mV}$ — pentru un proces reversibil la 400°C , reiese posibilitatea evaluării parametrilor cinetici de electrod. S-a notat: R — constanta generală a gazelor, T — temperatura absolută, n — numărul de electroni participanți în reacția catodică, iar F — constanta lui Faraday.

Într-o lucrare recentă [4] s-a demonstrat că procesele catodice în sistemele topite $\text{Ca}^{2+}/\text{KNO}_3$ și $\text{Sr}^{2+}/\text{KNO}_3$, în condiții de voltametrie ciclică, sînt reacții electrochimice quasireversibile, cu control mixt, atît difuziv cît și cinetic (de transfer de sarcină). În aceeași lucrare s-au determinat parametrul cinetici, k_s (constanta de viteză) și α (coeficientul de transfer pentru procesul catodic), utilizînd metoda lui Matsuda și Ayabe [5].

În lucrarea prezentă, pentru determinarea constantelor de viteză k_s , pentru procesele celor doi ioni alcalino-pământoşi în KNO_3 topit se utilizează o altă metodă, aproximativă, dar foarte simplă și rapidă.

Rezultatele aplicării metodei Nicholson pentru determinarea parametrilor cinetici

Metoda propusă de Nicholson [6], corelează diferența între potențialele de maxim ΔE_p , cu o funcție ψ definită astfel :

$$\psi = \frac{k_s \cdot \left(\frac{D_O}{D_R} \right)^{1/2 \cdot \alpha}}{\pi^{1/2} \left(\frac{n F v}{R T} \right)^{1/2} D_O^{1/2}} \quad (4)$$

în care s-a mai notat: D_O și D_R — coeficienții de difuzie ai speciei oxidate și respectiv reduce.

Limitele funcției ψ corespund cazului reacțiilor electrochimice total ireversibile ($\psi \rightarrow 0$) și respectiv proceselor reversibile ($\psi \rightarrow \infty$).

În lucrarea originală [6], Nicholson a prezentat dependența $\Delta E_p - \psi$ la temperatura de 25°C , pentru un coeficient de transfer de sarcină α egal cu 0,5. În fig. 1 noi redăm aceeași curbă, dar calculată pentru temperatura de 400°C ; pentru obținerea ei s-au multiplicat valorile ΔE_p tabelate de Nicholson cu un factor $\frac{T}{298,15}$, iar valorile lui ψ cu un factor $\left(\frac{T}{298,15} \right)^{1/2}$.

• ($T=673,15^\circ\text{K}$). Tot în fig. 1, am reprezentat pentru comparație și curba la temperatura de 25°C .

Experiențele de voltametrie ciclică au fost descrise în lucrări anterioare [2. 3]. Montajul electric conține ca piese principale: generator de impulsuri triunghiulare Orion, potențiostat Wenking, voltmetru electronic cu dublă polaritate Philips și inregistrator XY Philips. Vitezele de deplasare a potențialului (viteze de baleiaj) cu care s-a lucrat au fost de $0,005 - 1 \text{ V/s}$. Electrocul de lucru și contraelectrocul au fost foi de platină lucioasă. Electrocul de referință utilizat în aceste săruri topite a fost de tipul: $\text{Ag/soluție } 0,01 \text{ molală } \text{AgNO}_3 \text{ în } \text{KNO}_3$.

Concentrația ionilor alcalino-pământoși Ca^{2+} și Sr^{2+} a fost între limitele $0,8 \div 12 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Introducerea sărurilor de calciu și de strontiu fie sub formă de azotați, fie sub formă de cloruri, nu a modificat forma curbelor voltametrice curent-potențial. Toate experiențele s-au efectuat la temperatura constantă de 400°C .

Din voltamogramele ciclice ale ionilor Ca^{2+} și Sr^{2+} dizolvați în KNO_3 topit s-a găsit la viteze de variație a potențialului de $0,2 - 0,5$ V/s, o diferență aproximativ constantă, $\Delta E_p = 500$ mV. La viteze mai mari de baleiaj, această diferență ΔE_p este și mai mare, creșterea fiind datorată atât creșterii ireversibilității procesului electrochimic, cât și rezistenței ohmice necompensate a celei [7]. La viteze foarte lente de baleiaj ($v = 0,005 - 0,2$ V/s) valoarea lui ΔE_p scade pînă la 400 mV. S-a găsit că influența concentrației ionului alcalino-pământos este relativ neînsemnată.

Deoarece diferențele ΔE_p sînt pentru cei doi ioni studiați de 400 — 600 mV, se găsește din graficul din fig. 1 că parametrul ψ are valori între 0,05 — 0,08.

Pentru a evalua constantele electrochimice de viteză k_s , din relația (4), se face presupunerea că cei doi coeficienți de difuzie D_O și D_R sînt egali și atunci rezultă pentru procesul catodic, următoarea expresie de calcul :

$$k_s = \pi^{1/2} \left(\frac{n F v}{RT} \right)^{1/2} \cdot D_{M^{2+}} \cdot \psi \quad (5)$$

unde prin $D_{M^{2+}}$ s-a notat coeficientul de difuzie al ionului alcalino-pământos M^{2+} (Ca^{2+} sau Sr^{2+}).

Coeficienții de difuzie $D_{\text{Ca}^{2+}}$ și $D_{\text{Sr}^{2+}}$ în KNO_3 topit la 400°C s-au determinat printr-o altă metodă electrochimică — metoda cronopotentiometrică. În aceste condiții galvanostatice, cînd procesul de electrod este controlat exclusiv de difuzia ionului alcalino-pământos, prin aplicarea ecuației cronopotentiometrice a lui Sand au rezultat următoarele valori ale coeficienților de difuzie : [2, 8]

$$D_{\text{Ca}^{2+}} = 2,18 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

și

$$D_{\text{Sr}^{2+}} = 1,54 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Rezultatele obținute prin aplicarea „metodei Nicholson” pentru determinarea constantei electrochimice de viteză în procesele catodice din electroliții $\text{Ca}^{2+}/\text{KNO}_3$ și $\text{Sr}^{2+}/\text{KNO}_3$ sînt redată în tabelul 1. În același

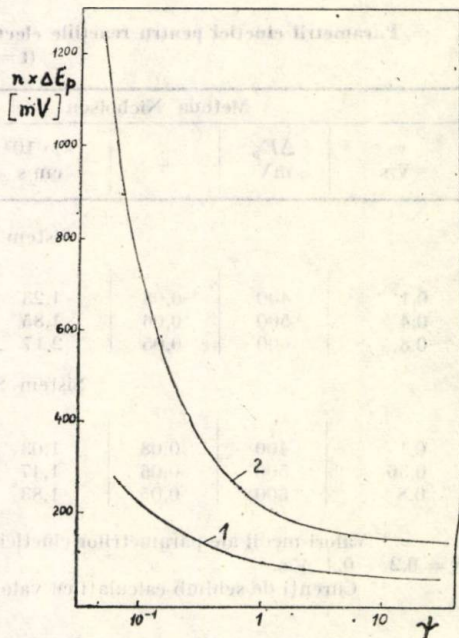


Fig. 1. Dependenta semilogaritmică $n \cdot \Delta E_p - \psi$ în metoda Nicholson de determinare a parametrilor cinetici.

1 — curba la 25°C din datele lui Nicholson ;
2 — curba la 400°C calculată de noi.

tabel, prezentăm pentru comparație și rezultatele aplicării „metodei Matsuda și Ayabe” în aceleași sisteme topite [4].

În studiul cineticii de electrod o altă mărime care se evaluează este densitatea curentului de schimb, i_0 . Aceasta se determină pe baza valorii constantei electrochimice de viteză (k_s) și a coeficientului de transfer (α), după relația :

$$i_0 = n F k_s (c_o)^{1-\alpha} \cdot (c_R)^\alpha \quad (6)$$

în care : c_o și c_R sînt concentrațiile speciei oxidate și respectiv reduse.

În tabelul 1 sînt redată valorile densității curentului de schimb calculate cu relația (6), luînd $c_R = 1$. Aceste valori sînt cu cîteva ordine de mărime mai mari decît în soluțiile apoase, datorită supratensiunii electrochimice scăzute în săruri topite, în special la procese care nu implică participarea gazelor la electrozi [9—11].

Tabelul 1

Parametrii cinetici pentru reacțiile electrochimice ale ionilor Ca^{2+} și Sr^{2+} în KNO_3 topit ($t = 400^\circ\text{C}$)

Metoda Nicholson					Metoda Matsuda-Ayabe*		
v V/s	ΔE_p mV	ψ	$k_s \cdot 10^3$ cm/s	i_0^{**} A/cm ²	$k_s \cdot 10^3$ cm/s	α	i_0 A/cm ²
Sistem $\text{Ca}^{2+}/\text{KNO}_3$							
0,1	400	0,08	1,23	2,38	3,52	0,56	6,8
0,4	500	0,06	1,85	3,58			
0,8	600	0,05	2,17	4,20			
Sistem $\text{Sr}^{2+}/\text{KNO}_3$							
0,1	400	0,08	1,03	0,39	2,35	0,38	0,89
0,36	500	0,06	1,47	0,56			
0,8	600	0,05	1,83	0,69			

* Valori medii ale parametrilor cinetici pe intervalul de viteze de variație a potențialului $v = 0,2 - 0,4$ V/s.

** Curenți de schimb calculați cu valori ale lui α obținute prin metoda Matsuda-Ayabe.

Compararea directă a celor două seturi de valori ale lui k_s și i_0 obținute prin două metode diferite relevă o concordanță suficientă, în sensul unor valori de același ordin de mărime în ambele cazuri. Valorile lui k_s din metoda Nicholson nu sînt extrem de precise și depind de viteza de baleiaj, dar ele reprezintă o aproximație satisfăcătoare pentru constantele de viteză ale unor reacții quasireversibile, cum sînt procesele ionilor Ca^{2+} și Sr^{2+} în topituri de azotați alcalini. Metoda Nicholson are în schimb avantajul rapidității și simplității calculelor. De menționat că graficul $\Delta E_p - \psi$ deși este construit pentru valoarea coeficientului de transfer $\alpha = 0,5$, poziția curbei este practic aceeași pentru toate valorile lui α între 0,3 și 0,7.

Deci, aplicarea metodei Nicholson este justificată în cazul sistemelor topite $\text{Ca}^{2+}/\text{KNO}_3$ și $\text{Sr}^{2+}/\text{KNO}_3$, unde coeficientul de transfer α obținut prin metoda Matsuda și Ayabe are valori între limitele de mai sus [4].

BIBLIOGRAFIE

1. S. Sternberg, T. Vișan, in vol. „27-th Meeting of Int. Soc. of Electrochemistry, Zurich, September 6–11 1976”, Extended Abstracts No. 251.
2. T. Vișan, Teză de doctorat, Institutul Politehnic București, 1977.
3. S. Sternberg, T. Vișan, Rev. Roumaine Chim., 23, p. 505 (1978).
4. S. Sternberg, T. Vișan, Rev. Roumaine Chim., 24, p. 219 (1979).
5. H. Matsuda, Y. Ayabe, Z. Electrochem., 59, p. 494 (1955).
6. R.S. Nicholson, Analyt. Chem., 37, p. 1351 (1965).
7. N. White, F. Lawson, J. Electroanal. Chem., 25, p. 409 (1970).
8. S. Sternberg, T. Vișan, Rev. Roumaine Chim., 22, p. 321 (1977).
9. C.H. Liu, K.E. Johnson, H.A. Laitinen, in: „Molten Salt Chemistry”, editor M. Blander, Interscience, New York, 1964, p. 714.
10. T. Erdey-Gruz, „Kinetics of Electrode Processes” Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972, p. 341.
11. Iu. K. Delimarskii, Ionnie Rasplavi, vip. 2, Akad. Nauk Ukr. S.S.R., Izd. Naukova Dumka, Kiev, 1974, p. 3.

Determination of the Kinetic Parameters in Molten Salts Using Cyclic Voltammetry

Cyclic voltammetry method has been used to determine kinetic parameters (the rate constants k_s and exchange current densities i_0) for the electrochemical processes of Ca^{2+} and Sr^{2+} ions in molten KNO_3 .

The rate constant for electron transfer is evaluated from the peak potential separation and potential sweep rate. This method provides an extremely rapid and simple way for finding the kinetic parameters of the electrochemical reaction.

The calculated k_s and i_0 values are in satisfactory agreement with the other data in the same molten systems.

C.Z. 661.462
546.14

OBȚINEREA BROMURII DE SODIU DE UZ FARMACEUTIC

CORNELIA BEJAN, RODICA CĂTUNEANU, LIGIA STOICA, ILEANA
NICULESCU, CARMEN ONICIU *

Se prezintă un procedeu de obținere într-o singură etapă a bromurii de sodiu utilizând materii prime indigene : brom obținut din apele de sondă, hidroxid de sodiu tehnic, soluție NH_3 tehnică.

Sînt studiați parametri optimi de obținere a NaBr și metodele de purificare a produsului în vederea utilizării lui în industria farmaceutică.

1. Introducere

Bromura de sodiu este un compus utilizat pe scară largă în industrie, medicină, tehnică fotografică.

Industria farmaceutică, principalul solicitant, impune condiții drastice de puritate : 99,5 % NaBr , lipsă totală a ionilor Cl^- , SO_4^{2-} , BrO_3^- , I^- , cationi grei : Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Dezvoltarea accelerată a acestei industrii în țara noastră, corelată cu necesitatea valorificării bromului elementar recuperat din apele de sondă, au impus găsirea unei tehnologii economice de sinteză a acesteia.

În ciuda simplei sale formulări chimice, bromura de sodiu este greu obținută în stare pură, datorită posibilităților mai ample de reacționare ale bromului, element ce poate suferi disproporționări impurificatoare care, alături de impuritățile inerte ale materiilor prime, scad randamentul în produsul dorit.

Iată de ce în alegerea metodei de obținere trebuie să adoptate unele criterii selective și anume :

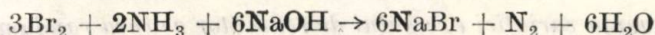
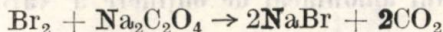
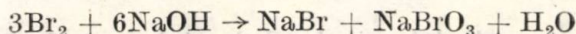
- metoda să pornească de la brom elementar, extras din apele de sondă ;

- posibilitățile de impurificare reduse la minimum, lucrînd în condiții controlate, iar în cazul cînd nu pot fi eliminate, metodele de purificare elaborate să fie simple și adaptabile fluxului industrial ;

- randamentul reacției să fie ridicat ;

- produșii secundari să se preteze valorificării.

În aceste coordonate se înscriu trei metode : [1, 2, 3]

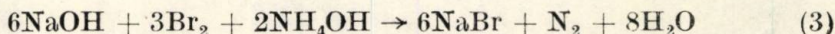
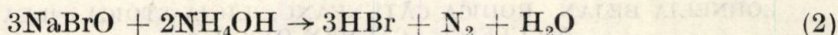
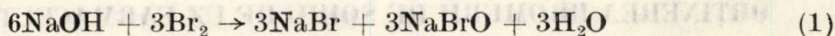


Manuscris predat redacției la data de 11 ianuarie 1979.

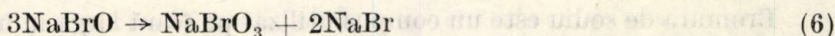
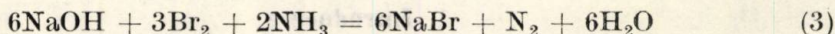
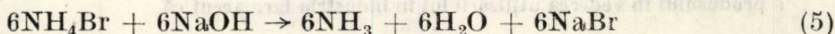
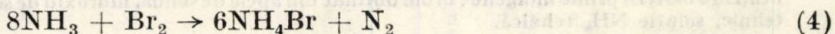
* Conf. dr. ing. ; Șef lucrări dr. ing. ; Șef lucrări dr. ing. ; Conf. dr. ing. Catedra de Chimie și tehnologie anorganică ; Studentă anul IV, Facultatea Tehnologie Chimică.

În urma testărilor de laborator s-a impus prin economicitate și randament optim procedeul amoniacal de obținere a NaBr [4].

Un studiu teoretic preliminar a reacțiilor elementare posibile între brom, hidroxid de sodiu și soluția apoasă de amoniac conduc la următoarele etape potențiale :



sau



Dintre acestea, doar reacția (6) nu este dorită și prin alegerea judicioasă a parametrilor de reacție, trebuie eliminată.

Pe baza reacțiilor (1), (5) putem afirma că randamentul maxim al reacției globale este asigurat prin realizarea următoarelor condiții :

- raport stoechiometric între Br_2 și NaOH (reacțiile (1), (3) și (5));
- prezența unui exces de NH_3 (reacțiile (2) și (4));
- temperatură relativ scăzută (evitarea reacției (6) și a pierderilor de NH_4Br prin vaporizare).

2. Stabilirea parametrilor optimi ai reacției de obținere a NaBr.

Datele din literatură și considerațiile de mai sus au constituit baza stabilirii următorilor parametri ai reacției; excesul de agent reducător (NH_3), variația de temperatură, variația concentrației soluției de NaOH variația debitelor [4]. Experimentele s-au efectuat într-o instalație reproductibilă la scară industrială (4) iar metodologia de lucru a fost identică cu cea stabilită în cazul obținerii NaBr din materii prime p.a. [4].

Din experimentările efectuate se constată, că etapele parcurse sînt relativ limitate numeric, se pretează la automatizări, singurul inconvenient fiind acela al evitării coroziunii prin utilizarea vaselor emailate sau ceramice.

3. Optimizarea procedurii amoniacal de obținere a NaBr.

3.1. Influența variației excesului de reducător asupra randamentului.

Pentru a stabili influența exercitată de excesul de reducător asupra randamentului în NaBr s-au efectuat o serie de experiențe folosind Br_2 și NaOH soluție 60 %, introduse ambele în cantități strict stoechiometrice și

soluție de NH_3 de conc. 25 % cantitatea variind între consumul stoechiometric și un exces de 1,5 ori față de acesta.

Se constată (fig. 1) că un exces de 1,5 față de cantitatea teoretică este suficient pentru a obține un randament maxim.

Experimentările ulterioare s-au efectuat în condițiile unui exces de NH_3 de 1,5 ori față de consumul stoechiometric.

3.2. Influența temperaturii asupra randamentului

În scopul determinării influenței temperaturii asupra reacției s-au efectuat experiențe cu o durată de 2 h în scopul eliberării treptate a căldurii de reacție. Temperatura pe timpul unei experiențe s-a menținut constantă prin utilizarea unui termostat reglabil.

Variind temperatura între 30° și 80°C s-a constatat (fig. 2) o creștere concomitentă a randamentului, datorită accelerării vitezei de reacție. La creșterea excesivă a temperaturii apare însă un fenomen concurent: volatilizarea bromului, care duce la scăderea randamentului.

Tot creșterea temperaturii favorizează și apariția de produși secundari: NH_4Br , care elimină o parte din NH_3 și Br_2 din sistem și NaBrO_3 , rezultat datorită disproporționării, produși care conduc la pierderi și implicit la scăderea randamentului. Se poate afirma că temperatura optimă pentru obținerea unui randament maxim este între 40 și 50°C .

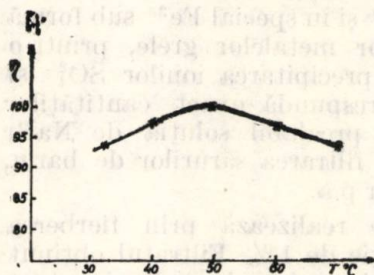


Fig. 2. Influența temperaturii asupra randamentului.

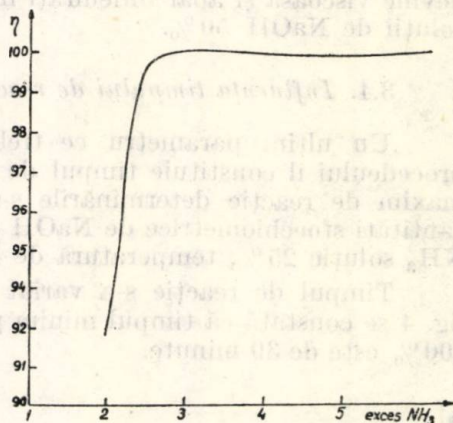


Fig. 1. Influența excesului de amoniac asupra randamentului.

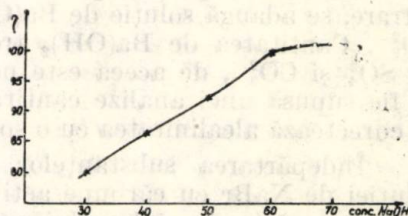


Fig. 3. Influența concentrației soluției de NaOH asupra randamentului.

3.3. Influența concentrației soluției de NaOH asupra randamentului.

Un alt factor a cărei variație este urmărită îl constituie concentrația soluției de NaOH . Determinările efectuate în acest scop s-au desfășurat în următoarele condiții: cantitățile de Br_2 și NaOH s-au introdus în raport

stoechiometric, iar temperatura s-a menținut constantă la $40^{\circ} - 50^{\circ}\text{C}$, în timp de 1h. Concentrația soluției de NaOH s-a variat între 30 % și 60 %. Se constată (fig. 3) că randamentul reacției crește odată cu creșterea concentrației în NaOH; dar crescând concentrația peste 60 % soluția devine viscoasă și apar dificultăți în manipulare. De aceea se va luera cu soluții de NaOH 50 %.

3.4. Influența timpului de reacție

Un ultim parametru ce trebuie stabilit, în vederea opimizării procedului îl constituie timpul de reacție. În vederea stabilirii timpului maxim de reacție determinările s-au efectuat în următoarele condiții: cantități stoechiometrice de NaOH soluție 60 % și Br_2 lichid, exces de 1,5 NH_3 soluție 25 %, temperatură de 45°C .

Timpul de reacție s-a variat între 15 minute și 120 minute. Din fig. 4 se constată că timpul minim pentru ca randamentul să tindă spre 100 % este de 30 minute.

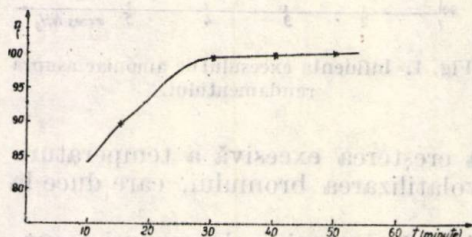


Fig. 4. Influența timpului de reacție asupra randamentului.

În urma încercărilor de laborator s-a constatat că obținerea unui randament maxim se realizează în aceleași condiții indiferent dacă se utilizează materii prime p.a. sau tehnice, singura deosebire constind în faptul că NaOH tehnic și bromura de sodiu sintetizată, din materii prime tehnice, conține impurități organice (din brom) și impurități anorganice (din amoniac și NaOH tehnic). De aceea a fost necesar să se adopte metode adecvate de purificare.

Astfel eliminarea ionilor metalelor grele se realizează prin aducerea la fierbere a soluției de NaBr cînd are loc totodată eliminarea excesului de NH_3 și precipitarea ionilor Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} și în special Fe^{3+} sub formă de hidroxizi. După îndepărtarea hidroxizilor metalelor grele, printr-o filtrare, se adaugă soluție de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ pentru precipitarea ionilor SO_4^{2-} și CO_3^{2-} . Cantitatea de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ trebuie să corespundă exact cantităților de SO_4^{2-} și CO_3^{2-} , de aceea este necesar ca în prealabil soluția de NaBr să fie supusă unei analize cantitative. După filtrarea sărurilor de bariu, se corectează alcalinitatea cu o soluție de HBr p.a.

Îndepărtarea substanțelor organice se realizează prin fierberea soluției de NaBr cu cărbune activ în proporție de 1 %. Filtratul obținut după îndepărtarea cărbunelui activ conține bromura de sodiu în stare pură, deaceea este supus concentrării.

În cazul în care conținutul în ioni impurificatori este mic, sau în cazul în care sulfatul și carbonatul de bariu n-au precipitat total, se poate efectua o purificare prin schimb ionic, utilizînd un cationit în forma RNa și un anionit în forma RBr , după care soluția este supusă concentrării, centrifugării, uscării în condițiile descrise în [4]. În fig. 5 se redă schema tehnologică de obținere a NaBr din materii prime tehnice.

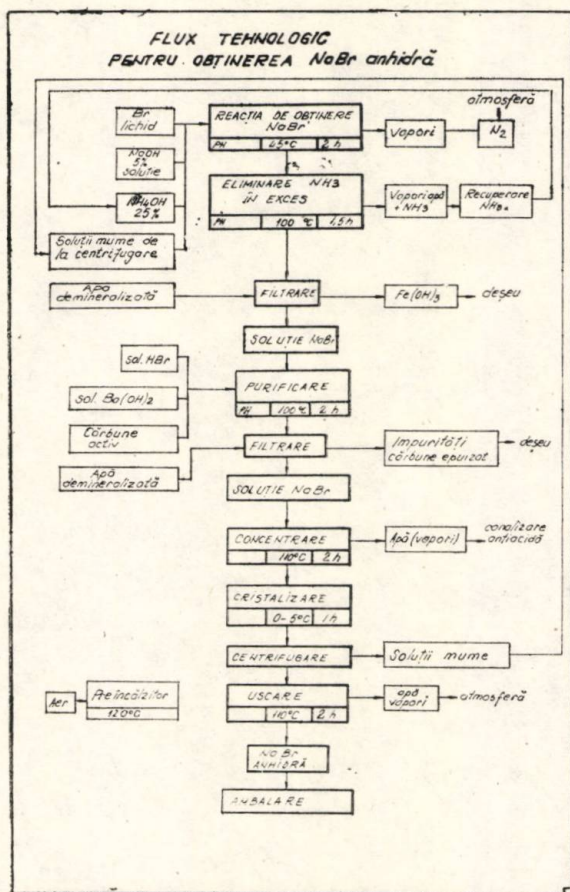


Fig. 5. Schema tehnologică de obținere a NaBr.

Concluzii

Obținerea NaBr din bromul recuperat din apele de sondă și soluții tehnice de NH_3 și NaOH după schema din fig. 5. se dovedește a satisface cerințele industriei farmaceutice și de sinteză organică, produsul satisfăcând condițiile impuse de farmacopeea DAB — Vest.

Testările efectuate la Întreprinderea Sinteza Oradea și la Institutul de Control al Medicamentului au relevat posibilitatea omologării NaBr.

BIBLIOGRAFIE

1. V.I. Ksenzenko, S.M. Gutinov, S.P. Kernova, P.I. Budkino, N.V. Lemensko, Improvement of the Technology of Iodine and Bromine — Moscova 1970.
2. Z.E. Jolles, Bromine and its Compounds. Ed. Ernest Beun Limited — Londra 1966.
3. V.I. Ksenzenko, A.S. Stasinevici, Tehnologia bromului și ioda — Goshimzdat — Moscova 1966.
4. C. Bejan, R. Cătuneanu, Il. Niculescu, L. Stoica, Obținerea bromurii de sodiu prin procedeul amoniacal Revista Chimie nr. 11/1978.

A method for Obtaining the Pharmaceutical Sodium Bromide

This paper presents a procedure of sodium bromide NaBr synthesis in one stage using raw materials from our country : bromine from the petroleum waters technical sodium hydroxide, ammonium technical solution.

It studies optimal synthesis parameters of NaBr and the purification methods of the product in view of its utilization in farmaceutic industry.

C.Z. 661.847.2

OBȚINEREA SULFURII DE ZINC DE CALITATE REACTIV

AGNETA BÂTCĂ, D. TURTOI, I. GEORGESCU, ANA MARIA
OANCEA, MAGDALENA DINCULESCU, MELANIA GUȚUL *

Este descrisă o metodă de obținere a sulfurii de zinc de puritate înaltă din oxid de zinc tehnic. Schema propusă permite obținerea a diferite sortimente de sulfură de zinc, cu o gamă largă de puritate, din oxidul de zinc tehnic, care conține ca impurități: Fe, Pb, Cu, Ni, Mn, Mg. etc.

Sulfura de zinc tehnică este cel mai des utilizată în amestec cu sulfatul de bariu, ca pigment mineral alb, sub numele de litopon. Cu diverse grade de puritate se folosește în industria electronică, optică, a materialelor radioactive etc. Ultimele utilizări impun produsului condiții deosebite privind puritatea, utilizările bazându-se în special pe proprietățile sale de luminiscentă și triboluminiscentă. Natura și cantitatea impurităților pot modifica culoarea luminiscentei, iar prezența anumitor impurități peste o limită dată, poate anula total proprietățile de luminiscentă sau triboluminiscentă.

Diversele sortimente de sulfură de zinc pură și de puritate avansată se obțin în conformitate cu cerințele foarte variate ale beneficiarilor. Din această cauză puține cataloage menționează limitele de puritate pentru sortimentele fabricate. În tabelul 1 se dau limitele de puritate prevăzute de Carlo Erba [1], Riedel de Haën [2] și de calitate „pur” în URSS [3].

Procedeele descrise în literatură [3—5] pentru obținerea sulfurii de zinc cu o puritate superioară celei tehnice, presupun precipitarea sa din soluții pure de săruri de zinc cu hidrogen sulfurat sau sulfuri solubile, tratarea la cald a zincului de puritate corespunzătoare cu sulf, sulfură de carbon sau hidrogen sulfurat, sau tratarea la cald a oxidului sau carbonatului de zinc cu sulf.

În lucrări prealabile s-a încercat obținerea sulfurii de zinc pornind de la compuși puri ai zincului, clorură de zinc p.a. ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sulfat de zinc c.p. ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) și zinc metalic de diferite purități. Clorura de zinc s-a supus unei purificări cu apă de brom pentru oxidarea ferului, care apoi s-a precipitat în mediu amoniacal, iar după separarea reziduului

Manuscris predat redacției la data de 26 octombrie 1978.

* Conf. dr. ing.; Șef lucrări ing. Catedra Chimie și tehnologie anorganică; Cercetător pr. farm. Inst. Cercetări Chimico-farmaceutice; Asistent chim.: Asistent dr. chim.: Asistent dr. chim. Catedra Chimie și tehnologie anorganică.

Tabelul 1

Limitele de puritate ale sulfurii de zinc prevăzute de diverși producători.

Caracteristica		Carlo Erba	R.H.	Pur (U.R.S.S)
ZnS,	min. %	98	98	—
Cloruri (Cl),	max. %	0,05	—	0,05
Sulfatți (SO ₄),	max. %	—	—	0,2
NH ₄ ⁺ ,	max. %	0,05	—	—
Fer (Fe),	max. %	0,005	0,001	0,01
Bariu (Ba),	max. %	—	0,08	—
Calciu (Ca),	max. %	—	0,02	—
Cobalt (Co),	max. %	—	0,03	—
Magneziu (Mg),	max. %	—	0,04	—
Metale grele, ca Pb,	max. %	0,02	—	—
Metale grele din grupa sulfobazelor calculate ca Cu,	max. %	—	—	0,002

s-a precipitat sulfura de zinc cu hidrogen sulfurat și s-a spălat obținându-se un produs finit de calitate corespunzătoare. Sulfatul de zinc nu s-a mai purificat, cantitatea de impurități fiind sub cea maxim admisibilă în sulfura de zinc. După precipitarea sulfurii, aceasta s-a spălat îndelung, iar produsul obținut a corespuns necesităților de uz electronic. Pornindu-se de la zinc metalic acesta s-a solubilizat în acid clorhidric, soluția obținută s-a purificat ca în cazul utilizării clorurii de zinc, apoi s-a spălat sulfura de zinc. Sulfura obținută din zinc metalic este de calitate corespunzătoare, însă fazele de solubilizare și apoi de purificare sînt greoaie.

În prezenta lucrare s-a studiat calea umedă de obținere a sulfurii de zinc. Materia primă folosită este oxidul de zinc tehnic. Acesta s-a solubilizat în acid clorhidric, soluția obținută s-a purificat pentru îndepărtarea elementelor însoțitoare, iar din această soluție pură s-a precipitat sulfura de zinc.

Solubilizarea oxidului de zinc s-a realizat cu acid clorhidric concentrat, pentru a lucra cu soluții pe cît posibil mai concentrate. Reacția dintre oxidul de zinc tehnic și acidul clorhidric fiind puternic exotermă, se preconizează adăugarea pulberii de oxid de zinc peste acidul clorhidric în porții mici, sub agitare continuă. Fiecare porție se adaugă numai după ce ultima porție s-a solubilizat integral.

Se consideră solubilizarea terminată, cînd după ultima porție de oxid de zinc adăugată rămîne o parte nedizolvată.

Oxidul de zinc tehnic utilizat în această lucrare a avut compoziția din tabelul 2.

Comparînd datele din tabelul 1 și 2 reiese că oxidul de zinc tehnic conține o serie de impurități care trebuie mult diminuate pentru a obține o sulfură de zinc de calitate necesară. În faza de purificare a soluției de clorură de zinc s-a urmărit îndepărtarea următoarelor impurități: fer, plumb, cupru, nichel, mangan, magneziu și impuritățile insolubile în acid clorhidric.

Pentru purificarea de impuritățile de fer, în soluția de clorură de zinc s-a adăugat o cantitate de apă de brom pînă ce soluția a căpătat o culoare persistentă slab gălbuie. Soluția s-a încălzit apoi o oră la 90—95°C, iar

Tabelul 2

Compoziția oxidului de zinc tehnic.

ZnO	95,33 %
FeO	0,07 %
Pb	0,30 %
Cu	0,0009 %
Ni	0,0005 %
Mn	0,00008 %
Mg	0,00019 %
Pierderi calcinare (900°C)	4,38 %
Insolubile în acid clorhidric	0,08 %

apoi s-au precipitat hidroxizii de fer (III) și ai altor impurități, fie cu soluție de amoniac 25% pînă la completa solubilizare a hidroxidului de zinc format, fie prin adăugarea unui mic exces de oxid de zinc tehnic.

S-a aglomerat precipitatul prin încălzire la 60—70°C timp de o oră, apoi s-a filtrat prin filtru cu pori largi. Soluția astfel purificată a dat reacție negativă la identificarea ferului (III) cu sulfocianură de amoniu.

S-a încercat purificarea concomitentă de ioni fer și cationi ai metalelor din grupa a II-a principală a tabelului periodic, prin coprecipitare cu carbonatul bazic de zinc. Pentru aceasta, la soluția neutralizată cu soluție de amoniac 25% pînă la reacție slab bazică, s-a adăugat la cald o soluție de carbonat de amoniu 10%. Cu carbonatul bazic de zinc au coprecipitat cationii fer și alte metale grele, precum și carbonații de calciu și bariu. În continuare suspensia s-a tratat ca mai sus.

Purificarea de metale grele s-a încercat în final prin coprecipitarea acestora ca sulfuri, cu sulfura de zinc. S-au folosit soluții purificate deja prin coprecipitare cu oxid și carbonat bazic de zinc. Aceste soluții s-au încălzit la 70—80° și în ele s-a introdus în porții, sub agitare, o soluție de sulfură de sodiu p.a. 10%. Precipitatul alb de sulfură de zinc format la început, s-a înegrit rapid prin coprecipitarea sulfurilor greu solubile de plumb, cupru, nichel etc. Soluția de sulfură de sodiu s-a adăugat pînă ce sulfura de zinc nu s-a mai închis la culoare. Suspensia s-a menținut o oră la 70°C și apoi s-a păstrat la temperatura camerei 12 ore, pentru maturarea precipitatului, care s-a separat prin filtrare pe filtru cu pori medii.

Filtratul s-a tratat în final cu cărbune activ CF—1, pentru îndepărtarea eventualelor impurități rămase în stare de suspensie fină. Pentru aceasta, soluția purificată s-a agitat 10 minute cu cărbunele activ, apoi s-a filtrat la vid pe filtru cu pori fini, recirculind lichidul pînă la obținerea unui filtrat limpede și incolor.

Precipitarea sulfurii de zinc s-a realizat prin barbotare de hidrogen sulfurat prin soluția purificată și încălzită la 80—90°C. Precipitarea s-a considerat terminată, atunci cînd într-o porțiune de probă filtrată nu s-a mai format precipitat, prin barbotare de hidrogen sulfurat. Suspensia obținută s-a încălzit 30 minute la 70—80°C sub agitare continuă pentru degajarea amoniacului. Suspensia s-a decantat, s-a filtrat la vid pe filtru cu pori medii și s-a esorat.

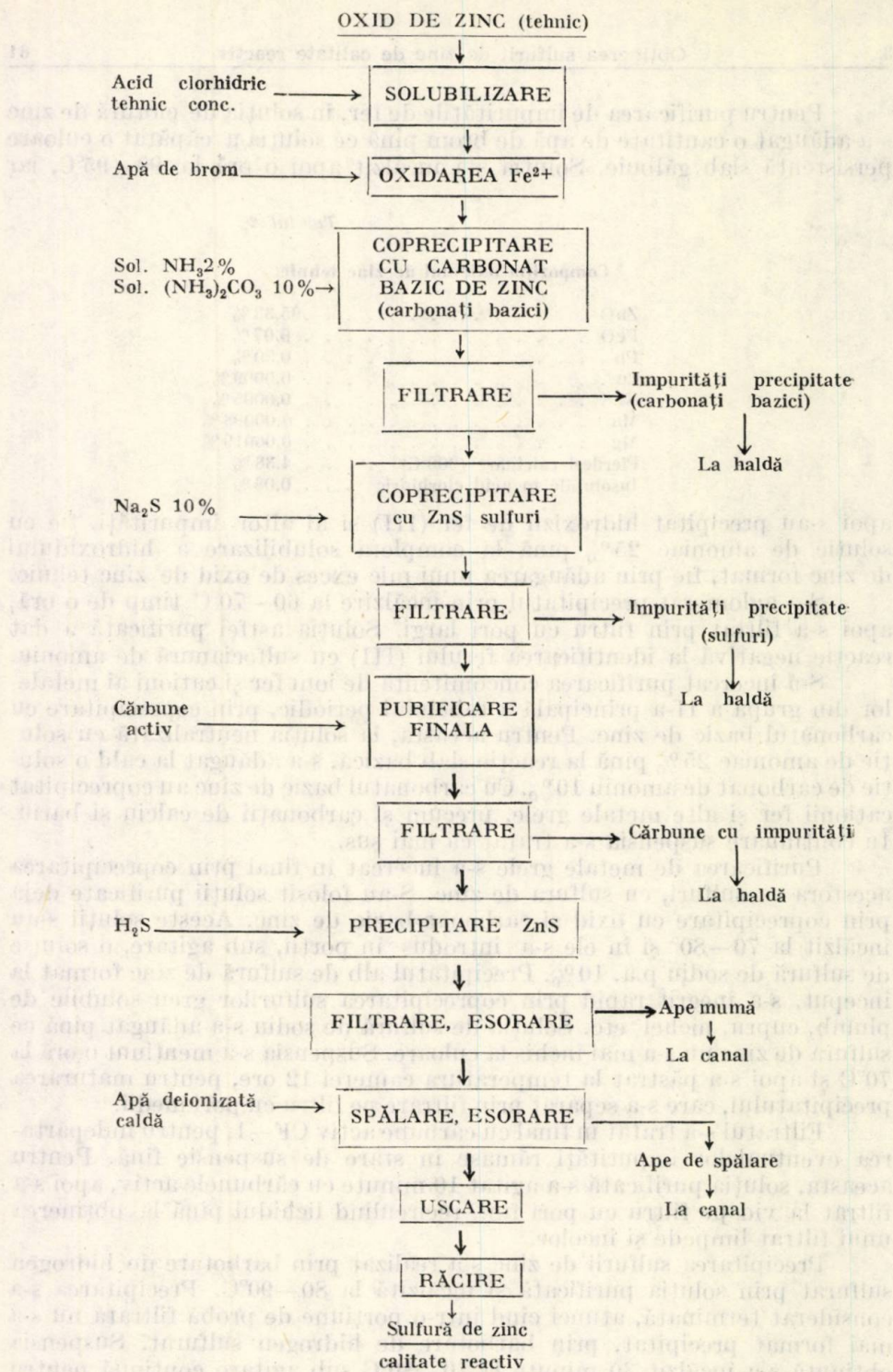


Fig. 1. Schema fluxului tehnologic de obținere a sulfurii de zinc de calitate reactiv pornind de la oxid de zinc tehnic

Pentru obținerea unei înalte calități a sulfurii de zinc, spălarea produsului s-a realizat astfel încât să se elimine toate impuritățile solubile. Pentru aceasta, produsul s-a spălat pe filtru până la eliminarea completă a ionilor clorură, care se îndepărtează printr-un consum ridicat de apă deionizată. După spălare, s-a esorat și s-a uscat îndelung la $75 \pm 2^\circ\text{C}$ până la greutate constantă. În condiții de laborator operația de uscare a durat cca. 48 ore. În timpul uscării s-a evitat ventilarea, pentru a preîntîmpina oxidarea produsului prin contactul cu aerul proaspăt. Se poate usca produsul și în atmosferă uscată cu agenți sicativanți, la cald, însă sub 85°C pentru a evita accelerarea proceselor de oxidare. Tot pentru a preveni oxidarea, vasele de uscare și păstrare folosite au fost confecționate din sticlă brună. Ambalarea s-a făcut în borcane cu dop rodat și bine închise.

Schema produsă (fig. 1) permite, prin varietatea intensității operațiilor de purificare, obținerea unui sortiment variat de sulfură de zinc, de calitate reactiv.

Caracteristicile produsului finit obținut prin aplicarea schemei tehnologice propuse, sînt prezentate în tabelul 3. Valorile cuprinse în tabel reprezintă media rezultatelor obținute prin analiza a cinci probe de sulfură de zinc, obținute prin tehnologia elaborată.

Tabelul 3

Caracteristicile produsului finit ZnS.

ZnS	min. 99,92 %
Fer (Fe)	0,00039 %
Plumb (Pb)	max. 0,00052 %
Cupru (Cu)	max. 0,00065 %
Nichel (Ni)	max. 0,000033 %
Mangan (Mn)	max. 0,000055 %
Magneziu (Mg)	max. 0,000084 %

Produsul este comparabil din punct de vedere al purității cu sortimentele de sulfură de zinc pentru „luminofori”, cu cele obținute pentru utilizări electronice sau pentru tehnici nucleare.

Randamentul global raportat la zinc este 68,5%. Pierderile cele mai mari se înregistrează în faza de purificare, datorită precipitării parțiale a zincului sub formă de carbonat bazic și sulfură, acestea avînd rolul de coprecipitanți pentru impurități.

În concluzie, se poate aprecia că schema tehnologică propusă permite obținerea sulfurii de zinc de calitate reactiv și de uz electronic, care corespunde normelor de puritate cerute pornind de la oxid de zinc tehnic. Avantajul utilizării oxidului de zinc ca materie primă, este larga lui accesibilitate la noi în țară, posibilitatea de a obține șarje selecționate, el preîntîndu-se la purificare superioară, prin metode relativ simple. În acest fel se pot obține diferite sortimente de sulfură de zinc, cu o gamă largă de puritate în funcție de cerințele impuse de domeniul de utilizare.

BIBLIOGRAFIE

1. * * * Catalog „Carlo Erba” 1974—75, Carlo Erba, Milano.
2. * * * Catalog „Riedel de Haën”, 1975.
3. Kariakin In. V. și Anghelov I.I., Cistile himiceskie reaktivi Gosud, Naucin, Tehn. Izd. Him. Lit. Moscova, 1955 ;
4. Ripan R. și Ceteanu I., Chimia Metalelor vol. II, Ed. Did. și Pedagogică, București, 1963.
5. Paul Pascal, Tome V, Masson et Cie, 1962, pag. 219.

A Tehnique for Preparing high Purity Zinc Sulfide

A technique for preparing high purity zinc sulfide from technical grade zinc oxide is described. The different stages are presented, allowing to obtain zinc sulfide of desired purity, starting from zinc oxide which contains Fe, Pb, Cu, Ni, Mn, Mg.

C.Z. 661.183.123.3

STUDIUL STABILITĂȚII CHIMICE A ANIONIȚILOR INDIGENI. I

GHERGHINA TUDORACHE, MARIA FLOAREA, ELENA POPA *

S-a studiat stabilitatea chimică a rășinilor schimbătoare de anioni indigene, în prezența acizilor H_2SO_4 , HNO_3 și în prezența hidroxidului de sodiu.

S-au obținut rezultate asemănătoare ca și în cazul rășinilor de import luate pentru comparație.

Aplicațiile industriale ale schimbărilor de ioni în diferitele ramuri ale economiei naționale se extind tot mai mult, ceea ce impune cunoașterea caracteristicilor fizico-chimice specifice diferitelor tipuri de ioniți.

În timpul exploatarei, după un anumit număr de cicluri saturare-regenerare și datorită efectului de frecare provocat de tasarea și apoi de afinarea stratului de ioni, se produc degradări fizice și chimice ale acestora, care determină pierderea parțială sau totală a capacității lor de schimb.

Procesul de uzură concomitent cu degradările mecanice, este semnalat în literatura de specialitate sub denumirea de îmbătrânirea ioniților și depinde de următorii factori :

- utilizarea de soluții concentrate (acide, alcaline sau oxidante ;
- variații bruște de pH ;
- exploatarea lor la temperaturi necorespunzătoare ;
- absorbția ireversibilă de substanțe organice.

Una dintre cele mai importante caracteristici chimice ale rășinilor schimbătoare de ioni, este stabilitatea chimică, care se apreciază după :

- variația capacității totale de schimb a ionului ;
- pierderea în greutate a ionitului ;
- oxidabilitatea soluției care a fost în contact cu ionitul [1—3].

În literatura de specialitate există publicații referitoare la stabilitatea chimică a ioniților în medii apoase, alcaline, alcoolice, sau oxidante [4—15].

Partea experimentală

În lucrarea de față s-a studiat stabilitatea chimică a trei anioniți indigeni Vionit AS_1 slab bazic, Vionit AT_1 puternic bazic de tip I și Vionit AT_2 puternic bazic de tip II, în medii de acid sulfuric, acid azotic și hidroxid de sodiu de diferite concentrații (1—11 N).

Manuscris predat redacției la data de 21 noiembrie 1978.

* Conf. dr. ing. ; Șef lucrări, ing. ; ing. Catedra chimie și Tehnologie Anorganică.

Stabilitatea chimică s-a apreciat în funcție de variația capacității totale de schimb a ionitului și în funcție de oxidabilitatea soluției care a stat în contact cu ionitul.

Pentru comparație s-au studiat și anioniții de import Kastel A_{300} puternic bazic de tip I și Kastel A_{500} puternic bazic de tip II, în aceleași condiții.

Anioniții studiați au fost pregătiți pentru determinări așa cum este indicat în literatura de specialitate [14].

După aceea într-un pahar conic de 250 ml, s-a introdus o cantitate de ionit în stare uscată (1 g) cîntărită la balanța analitică cu o precizie de 0,0001 g și 100 ml de acid sulfuric, sau de acid azotic sau de hidroxid de sodiu, variind concentrația de la 1 N pînă la 11 N.

Paharul a fost fixat la un refrigerent ascendent pe baia de apă (adusă la fierbere) și s-a ținut timp de 90 minute la temperatură constantă. După aceea anionitul s-a separat de soluție prin filtrare pe un filtru cu placă poroasă G_1 . Rășina rămasă pe filtru s-a spălat bine cu apă distilată, s-a uscat la temperatura ambiantă și s-a trecut cantitativ într-un pahar conic de 250 ml, cu dop șlefuit, pentru determinarea capacității de schimb (după contactul cu diferiți reactivi) prin metoda statică.

Pentru determinarea capacității de schimb în condiții statice s-a folosit soluție de HCl 0,1 N.

În aceleași condiții s-au determinat și capacitățile inițiale de schimb ale anioniților studiați.

Stabilitatea chimică s-a calculat după relația :

$$X(\%) = \frac{C'_s}{C_s} \cdot 100$$

în care :

X — stabilitatea chimică în procente ;

C'_s — capacitatea de schimb după contact ;

C_s — capacitatea de schimb inițială.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelele 1—6.

Tabelul 1

Variația capacității de schimb în soluții de acid sulfuric.

Conc. H_2SO_4	Capacitatea de schimb după contact (C'_s) mechiv/g				
	Vionit AS_1 $C_s = 3,20$	Vionit AT_1 $C_s = 3,18$	Vionit AT_2 $C_s = 300$	Kastel A_{300} $C_s = 3,10$	Kastel A_{500} $C_s = 2,98$
1 N	3,12	2,98	2,96	3,08	2,89
3 N	3,00	2,97	2,94	3,03	2,83
5 N	2,97	2,97	2,91	2,97	2,79
7 N	2,95	2,88	2,87	2,94	2,68
9 N	2,78	2,84	2,84	2,97	2,64
11 N	2,74	2,84	2,76	2,79	2,60

Tabelul 2

Variația capacității de schimb în mediu de acid azotic.

Conc. HNO_3	Capacitatea de schimb după contact (C'_s) mehv./g				
	Vionit AS_1 $C_s = 3,20$	Vionit AT_1 $C_s = 3,18$	Vionit AT_2 $C_s = 3,00$	Kastel A_{300} $C_s = 3,10$	Kastel A_{500} $C_s = 2,98$
1 N	3,10	3,05	2,85	3,03	2,82
3 N	2,95	2,98	2,79	2,97	2,75
5 N	2,89	2,82	2,63	2,85	2,61
7 N	2,77	2,79	2,54	2,79	2,59
9 N	2,76	2,66	2,44	2,62	2,54
11 N	2,59	2,59	2,35	2,44	2,39

Tabelul 3

Variația capacității de schimb în soluții de hidroxid de sodiu.

Conc. NaOH	Capacitatea de schimb după contact (C'_s) mehv./g				
	Vionit AS_1 $C_s = 3,20$	Vionit AT_1 $C_s = 3,18$	Vionit AT_2 $C_s = 3,00$	Kastel A_{300} $C_s = 3,10$	Kastel A_{500} $C_s = 2,98$
1 N	3,17	3,12	2,92	3,06	2,90
3 N	3,10	3,09	2,89	2,99	2,88
5 N	3,10	2,98	2,79	2,97	2,85
7 N	3,08	2,96	2,75	2,94	2,78
9 N	2,95	2,94	2,72	2,94	2,67
11 N	2,88	2,92	2,70	2,90	2,67

Tabelul 4

Stabilitatea chimică în mediu de acid sulfuric

Conc. H_2SO_4	Stabilitatea chimică (X) %				
	Vionit AS_1	Vionit AT_1	Vionit AT_2	Kastel A_{300}	Kastel A_{500}
1 N	97,65	93,80	98,88	99,44	97,01
3 N	93,75	93,64	98,24	97,77	95,00
5 N	92,96	93,42	97,12	95,83	93,89
7 N	92,18	90,72	95,83	95,00	90,03
9 N	87,03	89,59	94,75	93,88	88,62
11 N	85,93	89,40	92,24	90,27	87,32

Tabelul 5

Stabilitatea chimică în mediu de acid azotic

Conc. HNO_3	Stabilitatea chimică (X) %				
	Vionit AS_1	Vionit AT_1	Vionit AT_2	Kastel A_{300}	Kastel A_{500}
1 N	96,87	95,91	95,26	97,77	94,76
3 N	92,18	93,96	93,10	95,83	92,38
5 N	90,62	88,96	87,70	92,22	87,88
9 N	86,25	83,93	81,38	84,72	85,26
11 N	81,14	81,47	78,53	78,88	80,46

Tabelul 6

Stabilitatea chimică în mediu de hidroxid de sodiu

Conc. NaOH	Stabilitatea chimică (X) %				
	Vionit AS ₁	Vionit AT ₁	Vionit AT ₂	Kastel A ₃₀₀	Kastel A ₅₀₀
1 N	99,06	98,11	97,35	98,88	97,31
3 N	97,18	97,16	96,51	96,66	96,74
5 N	97,01	93,86	93,31	95,88	95,67
7 N	96,43	93,14	91,79	95,07	93,48
9 N	92,37	92,67	90,95	95,00	89,89
11 N	90,31	91,91	90,13	93,61	89,69

Determinarea oxidabilității

Oxidabilitatea soluției după contactul cu anioniți s-a determinat astfel :

Într-un pahar conic de 250 ml, s-au introdus 20 ml soluție de analizat, 10 ml soluție de H_2SO_4 1 : 4 și 20 ml $KMnO_4$ 0,01 N, apoi paharul s-a ținut pe baia de apă la fierbere timp de 15 minute, după care s-au adăugat 20 ml soluție acid oxalic 0,01 N, când culoarea roz a soluției a dispărut. Excesul de acid oxalic s-a titrat la cald cu soluție de permanganat de potasiu 0,01 N.

Oxidabilitatea anionitului exprimată în mgO_2/g , s-a calculat cu relația : Oxidabilitatea anionit, $mgO_2/g = (a - b) \cdot 0,008.5$ în care :

a — ml soluție de permanganat de potasiu, 0,01 N ;

b — ml soluție de acid oxalic 0,01 N ;

0,08 — cantitatea de oxigen care corespunde la 1 ml soluție de permanganat de potasiu 0,01 N, în mg.

Rezultatele obținute sînt prezentate în fig. 1—3.

Oxidabilitatea anioniților studiați s-a determinat, la temperatura ambiantă, în contact cu soluții de H_2SO_4 , HNO_3 și NaOH de concentrație 5 N, pentru un timp de contact de 100 și 200 ore (tabele 7—8).

Interpretarea rezultatelor

Anioniții indigeni Vionit AS₁, Vionit AT₁ și Vionit AT₂, în soluții de acid

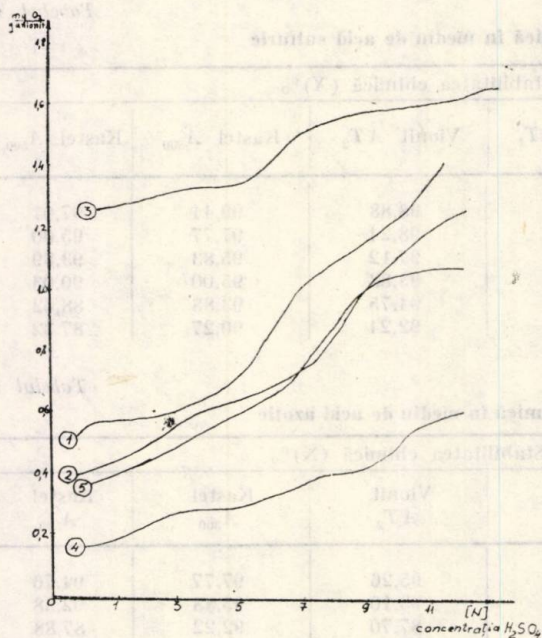


Fig. 1 Variația oxidabilității în mediu de H_2SO_4

Tabelul 7

Variația oxidabilității după 100 ore de contact

Conc. 5 N	Oxidabilitatea mg O ₂ /g anionit				
	Vionit AS ₁	Vionit AT ₁	Vionit AT ₂	Kastel A ₃₀₀	Kastel A ₅₀₀
H ₂ SO ₄	0,5117	0,4837	0,8075	0,1793	0,3642
HNO ₃	1,0146	0,6875	1,6575	0,4581	0,3951
NaOH	0,2730	0,3469	1,0625	0,2364	0,3278

Tabelul 8

Variația oxidabilității după 200 ore de contact

Conc. 5 N	Oxidabilitatea mg O ₂ /g anionit				
	Vionit AS ₁	Vionit AT ₁	Vionit AT ₂	Kastel A ₃₀₀	Kastel A ₅₀₀
H ₂ SO ₄	0,6853	0,5162	1,2753	0,2514	0,4927
HNO ₃	1,2053	0,7809	2,0391	0,7842	0,7275
NaOH	0,3268	0,3562	1,5486	0,3917	0,4259

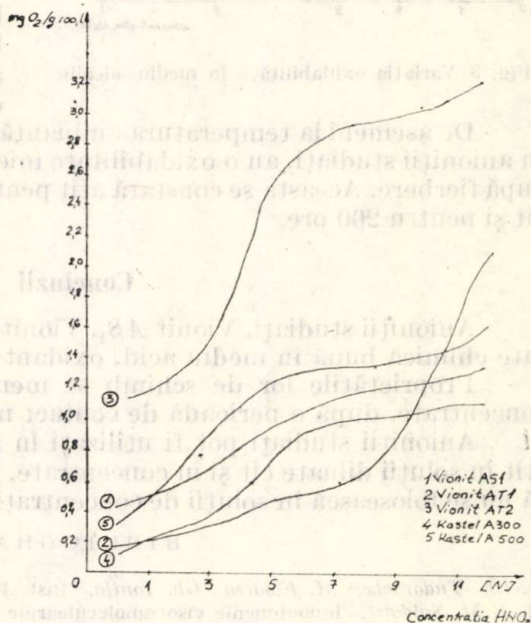
sulfuric de diferite concentrații (1 — 11 N) au o stabilitate chimică bună.

Cu creșterea concentrației de acid sulfuric se constată o creștere a oxidabilității soluției care a stat în contact cu anionitul, variind de la 0,187 mgO₂/g, până la 1,6065 mgO₂/g.

Cu creșterea concentrațiilor de acid sulfuric, se remarcă o slabă micșorare a capacității de schimb după contact (tabela 1) ceea ce determină o ușoară reducere a stabilității chimice a anioniților care în toate cazurile până la concentrația de 11 N, a atins valori peste 85% (tabelul 4).

În mediu de acid sulfuric anioniții indigeni (Vionit AS₁, Vionit AT₁, Vionit AT₂) au o stabilitate chimică apropiată de cea a anioniților de import Kastel C₃₀₀ și Kastel C₅₀₀, luați pentru comparație.

În mediu oxidant (soluții de acid azotic 1 — 11 N) oxidabilitatea soluțiilor după contactarea cu anioniții studiați a fost mai mare atingând valori cuprinse între 0,3805 mgO₂/g, până la 3,125 mgO₂/g, iar stabilitatea chimică a fost mai redusă (fig. 2 și tabelul 5).

Fig. 2 Variația oxidabilității în mediu de HNO₃

În soluții de acid azotic, anioniții indigeni au o stabilitate chimică comparabilă cu stabilitatea chimică a anioniților Kastel A₃₀₀ și Kastel A₅₀₀.

În mediu alcalin (soluții de hidroxid de sodiu de concentrație 1 — 11 N) oxidabilitatea soluțiilor după contactarea cu anioniții, variază în general puțin, de la 0,306 mgO₂/g la 2,212 mgO₂/g anionit.

Din fig. 3 se poate observa că oxidabilitatea crește foarte puțin cu concentrația soluțiilor de hidroxid de sodiu, cu care anionitul a fost în contact.

Se remarcă de asemenea mici variații ale capacității de schimb a anioniților după contact, care se reflectă mai accentuat asupra valorii stabilității chimice, calculate în funcție de acestea (tabelul 3 și 6).

În comparație cu anioniții din import studiați Kastel A₃₀₀ și Kastel A₅₀₀, așa cum se poate vedea în tabela 6, stabilitatea chimică a anioniților indigeni Vionit AS₁, Vionit AT₁, Vionit AT₂, în mediu de hidroxid de sodiu de diferite concentrații este superioară.

Valorile mici ale oxidabilității arată o foarte bună stabilitate a structurii moleculare a anioniților în mediu alcalin, deci o rezistență mecanică bună.

De asemeni la temperatura ambiantă, soluțiile care au stat în contact cu anioniții studiați, au o oxidabilitate mică, mai mică decât oxidabilitatea după fierbere. Aceasta se constată atât pentru timpul de contact de 100 ore, cât și pentru 200 ore.

Concluzii

Anioniții studiați, Vionit AS₁, Vionit AT₁ și Vionit AT₂, au o stabilitate chimică bună în mediu acid, oxidant și alcalin.

Proprietățile lor de schimb se mențin aceleași chiar și în soluții concentrate, după o perioadă de contact mai îndelungată.

Anioniții studiați pot fi utilizați în mediu acid și în mediu alcalin, atât în soluții diluate cât și în concentrate. În mediu oxidant se recomandă să nu se folosească în soluții de concentrație mai mare de 5 N.

BIBLIOGRAFIE

1. Gh. Tudorache, M. Floarea, Gh. Ioniță, Inst. Politehnic, tom. XXXVIII, nr. 2, 1976
2. K.M. Saldatze, Ionoobmenie viscomolekulearnie soedinenia. Goshimizdat Moscova, 1960 p. 85.
3. T.D. Ionescu și alții, Lucrări practice de tehnologie chimică generală și schimb ionic,

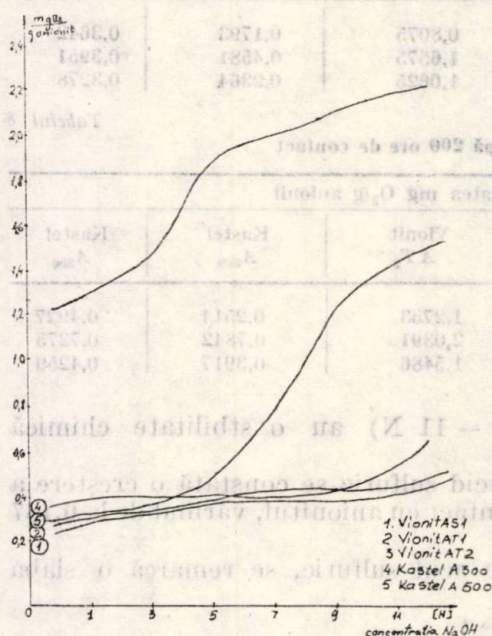


Fig. 3 Variația oxidabilității în mediu alcalin

4. I. Petrariu și alții, *Materiale plastice* 10, nr. 4, 1973, p. 175.
5. I. Petrariu și alții, *Revista de chimie* 25, nr. 3, 1974, p. 177.
6. M.A. Saburov, K.M. Soldatze, *Jurnal priklad himii*, vol. XXXVIII, nr. 2, 1965.
7. K.M. Oslanova, N.M. Morozova, *Jurnal priklad himii* vol. XXXVIII, 1965, nr. 8, p. 1072.
8. M.A. Saborov, K.M. Soldatze, *Jurnal priklad. himii* vol. XXXIX, 1966, nr. 1, p. 12.
9. M.I. Thomas, *Laboratory Practice* 21 (11) 1972, p. 796.
10. R.N. Wiley, E.W. Reich, *J. Polimer Sci A-1*, nr. 11, 1968, p. 3174.
11. R.W. Frisch Kumin, *Ind. ing. chem.* 49, nr. 9, 1957, p. 1365.
12. T. Mizuno, *Kogyo Kagaku Zasshi* 69, 1966, p. 1254.
13. N.V. Bicicov, B.S. Kasperovpei, *J. Fiz. Him.* 43, nr. 10, 1969, p. 2522.
14. Z.N. Eiriș, M.V. Vittiș, *Zvestia A.N. Kaz. SSSR seria Himiceskaia* 1970, nr. 5, p. 32.
15. Z. Vasicek, J. Stamberg, O. Dofka, *Coll. Czech. Chema Comm*, 36, nr. 5, 1971, p. 1817.

L'étude de la stabilisation chimique des résines échangeuses d'anions

On a étudié la stabilisation chimique des résines échangeuses d'anions, qui sont fabriqués chez nous en présence des acides sulfurique et nitrique et en présence de l'hydroxyde de sodium.

C. Z. 633.632
628.16

POSIBILITĂȚI DE ÎNDEPĂRTARE A γ -HCH DIN APELE UZATE PRIN ADSORBȚIE PE MATERIALE POROASE

AL. ZEANA, I. CONSTANTINESCU, RODICA ZEANA

Posibilitățile convenționale de epurare a apelor uzate (epurarea mecano-chimică și biologică) nu îndepărtează în mod satisfăcător fracția dizolvată a izomerilor HCH din apele uzate evacuate din fabricarea γ -HCH-lindan. În consecință, descărcarea unor astfel de efluenți conținând γ -HCH neafectat de epurarea convențională poate avea ca rezultat efecte toxice asupra faunei acvatice din riul receptor.

Această lucrare discută rezultatele cercetării privind posibilitățile de îndepărtare a γ -HCH dizolvat în soluție apoasă prin adsorbție pe materiale poroase cum ar fi bentonite, diatomite, cărbuni brunii indigeni activați, biomasă.

Sînt bine cunoscute azi cele două aspecte majore ale utilizării pesticidelor pe scară largă în agricultură pentru controlul dăunătorilor: unul pozitiv, sporirea substanțială a productivității agricole, altul nedorit, rezultat din prezența lor în mediu, amenințarea securității aprovizionării cu apă potabilă implicînd deci sănătatea publică.

Evaluîndu-se poluarea mediului cu pesticide s-a relevat existența de reziduuri în apă și sol, mult timp după aplicarea pesticidelor, în special acelor din categoria compușilor organo-pesticidelor, a celor din categoria compușilor organo-clorurați. Pesticidele din această categorie prezintă o stabilitate deosebită și ca atare sînt persistente în mediu (timp de înjumătățire de 10 — 25 ani [1, 2]).

Pornind de la necesitatea de a urmări pesticidul în mediu, trebuie ținut cont de distribuția sa în mediu, de biodegradabilitate, precum și de toxicitatea față de formele superioare de viață. Dat fiind că este recunoscută posibilitatea degradării substanțelor organo-clorurate în mediu anaerob activ biologic (nămol de fund în ape stagnante sau soluri submerse) rămîne în discuție soarta pesticidelor organo-clorurate ajunse în apele naturale curgătoare. Problema prezintă interes cu atît mai mare cu cît toxicitatea acestor pesticide față de formele superioare de viață acvatică este deosebit de ridicată chiar la concentrații foarte mici (paralizarea centrilor nervoși respiratori) și mai ales luînd în considerație proprietatea acestor substanțe de a se acumula în corpul organismelor, fiind preferențial solvite în fracția lipidică.

Lindanul, izomerul γ al hexaclorciclohexanului, puțin solubil în apă (pînă la 10 mg/l [3]), aflat într-un sistem acvatic, se distribuie conform caracterului său hidrofob: deoarece manifestă tendința de a se adsorbi pe sedimentele de fund, flora și fauna acvatică, are loc concentrarea sa pe

Manuscris predat redacției la data de 29 septembrie 1978.

* Ing. I.S.P.I.C.; Conf. dr. ing. Catedra Chimie și Tehnologie Anorganică; Ing. I.S.C.P.G.A.

materia în suspensie. Astfel intră în acțiune mecanismul de amplificare biologică [4], creșterea concentrației de pesticid în inelele succesive ale lanțului trofic cu efect final nocivitatea potențială pentru om.

Sorbția pesticidului este un fenomen complex : în condiții de turbulență atunci cînd materia în suspensie este agitată și transportată, se poate realiza desorbția, stabilindu-se astfel un sistem dinamic în echilibru, sistem influențat în principal de factori cum ar fi mărimea și natura particulelor în suspensie respectiv conținutul în materie organică a acestora [4] și mai puțin de factori fizico-chimici ca temperatura, pH-ul, concentrația sărurilor minerale.

Cunoașterea comportării acestei categorii de pesticide în apele naturale în ceea ce privește repartizarea între fazele sistemului acvatic este deosebit de utilă atît pentru studii sanitare asupra rîurilor receptoare, în prevederile pe termen lung a concentrațiilor de reziduuri pesticide în mediul acvatic sau selectarea pesticidelor de aplicat în viitor pe suprafețele agricole adiacente, cît și pentru studii de epurare a apelor uzate cu conținut de pesticide organo-clorurate. Se poate considera astfel procesul de adsorbție ca una dintre cele mai eficiente metode de îndepărtare a acestor substanțe din apele uzate, cu atît mai mult cu cît, în condiții de lucru controlate, procesul poate fi condus spre maximă eficacitate. De asemenea, sînt de luat în considerație aspectele economice ale aplicării unei astfel de metode de epurare a substanțelor organo-clorurate : substituirea clasicului cărbune activ cu alte materiale adsorbante mai ieftine ceea ce poate aduce reale avantaje.

Pornind de la comportarea pesticidelor organo-clorurate în mediul natural, cu dominantă tendință a acestora de a se adsorbi pe materia în suspensie într-un grad în relație inversă cu solubilitatea substanței și în relație directă cu fracțiunea organică a materialului adsorbant, lucrarea de față, stabilește similitudini, transpuse procesual în formă artificială. S-au ales astfel ca adsorbanti materiale poroase naturale, de natură predominant anorganică, cu cost scăzut : bentonită de Orașul Nou, diatomită de Pătirlagele, lignit de Schitu-Golești și cărbune brun pămîntos de Căpeni-Baraolt, ultimele două materiale ca atare și activate la diferite temperaturi. Ca medii adsorbante de structură predominant organică au fost testate două nămoluri active rezultate în cadrul unor procese de epurare biologică a unor ape uzate tratabile biologic, avînd caracteristici diferite de mineralizare funcție de timpii de retenție în bazinele de aerare.

Pesticidul ales în studiu a fost γ -HCH-lindan fiind reprezentativ pentru clasa pesticidelor organo-clorurate sub aspectul persistenței în mediu și mai ales al rezistenței fracției dizolvate la metodele convenționale de epurare (oxidare, degradare biologică aerobă).

Metoda de lucru, materiale și tehnici analitice

Soluțiile de lindan în apă distilată au fost preparate pentru a atinge limita de solubilitate prin introducerea în apă a unei cantități de pesticid în exces sub agitare, timp de contact 24 ore și filtrare pe filtru 0,45 μ pentru îndepărtarea părții nesolvite. Condițiile de temperatură, pH și vidul aplicat la filtrare au fost menținute pe cît posibil constante de la o preparare la alta.

Determinarea capacității de adsorbție s-a executat prin procedeu discontinuu, pe probe de 200 ml în vas închis, pentru eliminarea eventualelor erori datorate volatilizării, la temperatura constantă de 20°C cu timp de agitare 1 oră. Materialele adsorbante predominant anorganice, mojarate, au fost dozate în concentrații cuprinse între 100 — 2000 mg/l.

Activarea cărbunilor * a fost efectuată în coloană, la temperaturi de 700, 800 și 900°C în flux de azot și abur (la raport 1 : 2,24). Granulația materialului supus activării a fost de ordinul 2 — 4 mm. Analiza tehnică și elementară a celor două tipuri de cărbune, înainte și după activare este cuprinsă în tabelele 1 și 2.

Nămolul activ prelevat din 2 instalații de laborator, a fost spălat cu ser izotonic, omogenizat în aparat Potter-Elvehjem și filtrat sub vid. În această formă biomasa a fost utilizată în experimentările de adsorbție, la concentrații cuprinse între 300 și 1400 mg substanță uscată/l. Au fost determinate în paralel umiditatea (105°C) și fracția volatilă (800°C).

Tabelul 1

Tipul de cărbune	Analiza tehnică					Analiza elementară				
	Cenușa %	Umiditate %	Cocs %	Volatile %	Carbon Fii %	C %	H ₂ %	N ₂ %	S %	O ₂ %
Lignit Schitu-Golești	9,21	10,51	50,27	39,22	33,48	48,08	3,92	1,29	2,01	17,39
Cărbune brun Căpeni	13,13	28,72	39,32	31,96	26,19	37,49	3,17	1,05	1,12	15,32

Tabelul 2

Tipul de cărbune	Temp. de activare °C	Caracteristicile Activatului					
		Densitate g/l	Suprafața specifică BET (m ² /g)	Volumul porilor (cm ³ /g)	% 5—20 Å	% 20—100 Å	% 100300—A
Lignit	700	548,61	229,71	0,1380	88,48	11,16	0,36
Schitu-Golești	800	489,02	275,75	0,1823	74,99	14,70	10,31
Cărbune	800	514,13	247,80	0,1793	79,25	11,25	9,59
Brun Căpeni	900	462,17	282,79	0,1915	81,93	13,15	4,92

Extracția lindanului din faza apoasă în vederea dozării cromatografice a fost efectuată în două trepte, timp de agitare 1 oră, folosind benzen în raport total apă/solvent = 8/1. În cazul în care s-a impus destabilizarea emulsiei la sfârșitul extracției s-a acidulat pînă la pH = 5.

Determinarea cantitativă a lindanului în extract a fost efectuată pe un gaz-cromatograf japonez Shimadzu GC — 1C cu detector cu ionizare în flacără în următoarele condiții de lucru :

- gaz purtător azot, presiune 0,7 atm., debit 70 ml/min ;
- lungimea coloanei 2 m, diametru 4 mm, pat : rășină siliconică 5 % SE pe Gas-Chrom P 60 — 80 mesh ;

- temperatura coloanei 140°C ;
- temperatura injecție, detecție 250°C ;
- volum probă 5 μ l.

Parametri detector :

- debit hidrogen 60 ml/min ;
- presiune aer 0,9 atm.

Electrometrul Shimadzu EM — 1 B de sensibilitate 10^7 , respectiv 10^9 ohm rezistență conectată în serie cu flacăra în domeniul 0,1 — 3,2 V.

Rezultate și comentarea lor

Figura 1 prezintă izotermele de adsorbție a lindanului pe bentonită și diatomită. Se observă că aceste materiale naturale au capacități de adsorbție apropiate și este evident faptul că se realizează sorbții crescînde per unitate greutate adsorbant odată cu descreșterea concentrației de material adsorbant.

Cărbunii naturali studiați prezintă o capacitate de adsorbție aproximativ de același ordin de mărime (fig. 2, 3). Diferențele de pantă între izotermele de adsorbție pe lignit și cărbune brun ar putea fi puse pe seama diferențelor de conținut în substanțe organice ale celor două materiale.

Prin activare, suprafața specifică respectiv volumul porilor cărbunilor crescînd, se modifică corespunzător capacităților de adsorbție, menținîndu-se o proporționalitate directă cu temperaturile de activare. Gradele de sorbție observate după activare sînt cu aproximativ un ordin de mărime mai mari decît cele obținute în cazul materialelor netratate.

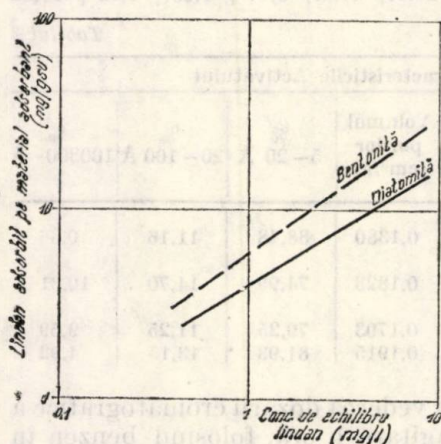


Fig. 1. Izoterme de adsorbție a lindanului din apă pe bentonită de ORAȘUL NOU și diatomită de PĂTIRLAGELE

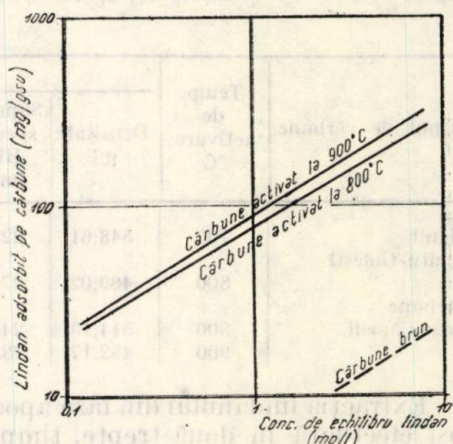


Fig. 2. Izoterme de adsorbție a lindanului din apă pe lignit de SCHITU—GOLEȘTI

Nămolul activ se comportă ca material adsorbant de o manieră specială : este probabil că fenomenul care are loc este de o mai mare complexitate, alături de adsorbție petrecîndu-se și înglobarea prin solvire

în materia organică. Această supoziție este sprijinită de constatarea că pantele izotermele trasate variază cu structura biomasei, respectiv cu conținutul procentual al acestora în substanță volatilă. (Fig. 4).

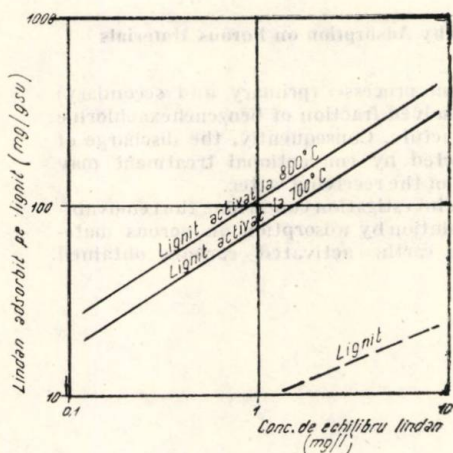


Fig. 3 Izotermele de adsorbție a lindanului din apă pe cărbune brun CĂPENI

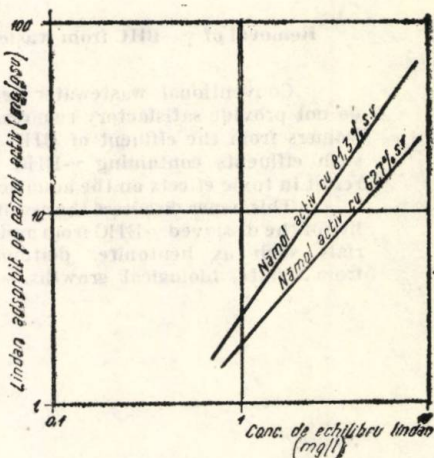


Fig. 4 Izoterme de adsorbție a lindanului pe nămol activ biologic.

Concluzii

Dat fiind caracterul accentuat hidrofof al lindanului, procesul de adsorbție devine cel mai indicat procedeu de îndepărtare din apă a fracției solvite. Cărbunele activ, cel mai eficient în acest sens, dar cu cost ridicat, poate fi substituit de unele materiale poroase naturale, ca atare sau activate. Bentonita, de pildă, folosită ca adjuvant de coagulare în epurarea unei ape uzate conținând lindan, poate îndeplini și rolul de material adsorbant pentru acest impurificator. Lignitul și cărbunele brun activate la temperaturi de 700 — 900°C au condus la îndepărtări satisfăcătoare în condițiile testate. Aplicabilitatea acestor materiale în relație cu eventuale avantaje economice ar putea fi prevăzută numai după evaluarea costului de activare.

Cunoscută fiind toxicitatea extrem de slabă a lindanului asupra microorganismelor ce formează biomasa, acesta, introdus într-un proces de epurare biologică, deși nu se biodegradează, se adsoarbe pe biomasa și pe această cale poate fi îndepărtat odată cu nămolul excedentar. Randamentul de îndepărtare a lindanului din sistem depinde în mod direct de cantitatea și calitatea nămolului activ evacuat.

BIBLIOGRAFIE

1. Hill D.W., Mc Carty P.L. JWPCF aug. 1967.
2. Leigh G.M., JWPCF nov. 1969.
3. King P.H., Yeh H.H., Warren P.S., Randall C.W., JAWWA sept. 1969.
4. Ju Chang Huang, Water and Sewage Works. may 1971.

Removal of γ -BHC from wastewaters by Adsorption on Porous Materials

Conventional wastewater treatment processes (primary and secondary) do not provide satisfactory removal of dissolved fraction of benzenehexachloride isomers from the effluent of BHC manufacture. Consequently, the discharge of such effluents containing γ -BHC unaffected by conventional treatment may result in toxic effects on the aquatic fauna of the receiving water.

This paper discusses the results of an investigation concerning the removability of the dissolved γ -BHC from aqueous solution by adsorption on porous materials such as bentonite, diatomaceous earth, activated carbons obtained from lignite, biological growths.

C.Z. 541.183.:536.5

STABILIREA CONDIȚIILOR DE DETERMINARE EXPERIMENTALĂ A PUNCTELOR IZOTERMEI DE ADSORBȚIE DIN SOLUȚII PRIN METODA STATICĂ. 1. LIMITELE VARIĂȚIEI PARAMETRILOR INPUT EXPERIMENTALI

FL. DANES, SILVIA DANES *

Se propune un procedeu de optimizare a condițiilor determinării experimentale a punctelor izotermei de adsorbție a unui component dizolvat prin metoda statică. Procedeu propus combină criteriile economice, de precizare și de reproductibilitate și duce la stabilirea unor limite inferioară și superioară pentru concentrația inițială a soluției și pentru cantitățile de fază lichidă și solidă puse în contact.

1. Metode de determinare a izotermei adsorbției din soluție

Ponderea crescândă a adsorbției ca proces industrial de purificare și separare [1, 2, 3] duce la o importanță tot mai mare acordată determinării izotermei de adsorbție din soluții. În cazul cel mai simplu-adsorbția preferențială a substanței dizolvate — izoterma de adsorbție este definită ca dependența (la $T = \text{const.}$)

$$q = f(c) \quad (1)$$

în care q și c reprezintă concentrațiile de echilibru ale substanței dizolvate și anume, q în faza solidă și c în faza lichidă.

În general calculul teoretic al izotermelor de adsorbție nu duce la rezultate exacte [4] și se preferă determinarea experimentală a izotermelor. Dacă metoda determinării este încă de mult pusă la punct pentru adsorbția din gaze [5], pentru lichide nu există o descriere exactă a condițiilor experimentale de determinare a izotermei de adsorbție. Metodele folosite sînt următoarele trei:

I Metoda cromatografică de eluție, în care izoterma de adsorbție (1) rezultă printr-o transformare analitică a curbei de eluție [6]. Deși expeditivă, metoda este inexactă, aplicabilă numai la concentrații mici și numai la cazul unor solvenți cu constante de adsorbție care să nu fie mai mici decît $1/100$ din valoarea corespunzătoare a substanței dizolvate.

II Metoda cromatografică (dinamică) frontală în care izoterma se determină punct cu punct, mărimea q calculîndu-se din volumul de efluent corespunzător unei concentrații $c/2$, iar coloana fiind alimentată continuu cu soluție de concentrație c [7]. Mai exactă decît precedenta, această metodă este lentă și necesită un volum mare de muncă.

Manuscris predat redacției la data de 11 mai 1978.

* Șef lucrări dr. ing.; Șef lucrări dr. ing. Catedra Chimie fizică și tehnologie electrochimică.

III Metoda statică, constind în contactarea unei soluții de concentrație cunoscută C cu sorbentul pur, cu măsurare prealabilă exactă a cantităților de sorbent și de soluție, S și respectiv L . După un timp suficient pentru realizarea practică a echilibrului, se determină analitic într-o parte aliquotă a soluției concentrația de echilibru c în faza lichidă, în timp ce concentrația de echilibru în sorbent, q , rezultă dintr-un bilant de materiale [8] al sorbatului :

$$q = (C - c)/R \quad (2)$$

în care R este raportul cantităților celor două faze :

$$R = S/L \quad (3)$$

Mai expeditivă decât metoda II, deși reprezintă tot un procedeu de ridicare punct cu punct a izotermei, metoda statică este sensibil mai exactă decât metoda I. Metoda statică prezintă de asemenea avantajele unei realizări experimentale mai facile și a unei stabiliri mai sigure a timpului de contact necesar.

Frecvent se constată însă obținerea unor rezultate de slabă calitate (reproductibilitate mică, dispersie mare a punctelor izotermei) la determinarea prin metoda statică. După părerea noastră, cauzele rezidă de obicei într-o alegere nejudicioasă a parametrilor input (C , L , S). Lucrarea de față și propune stabilirea unor criterii pentru alegerea acestor parametri.

2. Cele 6 limite ale parametrilor input din metoda statică

Parametrii S , L și raportul lor R trebuie să fie astfel aleși încât :

α) rezultatul (c , q) să nu fie prea neprecis ;

β) determinarea să fie economică ;

γ) determinarea să fie concludentă.

Combinarea acestor trei cerințe duce la apariția a 6 valori limitative pentru fiecare din variabilele L , S , R , ceea ce implică dubbele inegalități :

$$L' < L < L'' \quad (4a)$$

$$S' < S < S'' \quad (4b)$$

$$R' < R < R'' \quad (4c)$$

limitele $L' \dots R''$ depinzind în general de concentrația c .

Natura restricțiilor este următoarea :

1) L' provine dintr-o cerință tip α : pentru L mici volumul probei de analiză a concentrației de echilibru este de asemenea mic, ceea ce duce la o eroare mare în determinarea mărimii c .

2) L'' provine din β : valorile L mari implică consumuri mari de solvent și de substanță dizolvată, vase de dimensiuni mari etc.

3) S' rezultă dintr-o cerință de tip γ : neomogenitățile de granulație, formă, structură sau compoziție ale sorbentului fac ca determinările efectuate la valori S prea mici să fie puțin reproductibile.

4) S'' este determinat de considerente tip β privind costul sorbentului.

5) R' provine dintr-o cerință tip α și anume este legat de precizia calculării lui q : pentru un punct dat (q, c date) valorile R mici implică (conform relației (2)) valori $(C - c)$ mici în raport cu c ; $C - c$ reprezintă în acest caz o diferență relativ mică între valori mari, așa încît precizia (inversul erorii relative ε) concentrației q din solid va fi redusă; chiar la erori relative neglijabile ale mărimilor C și R , se obține [9]:

$$\varepsilon_q = \left| \partial \ln q / \partial \ln c \right| \cdot \varepsilon_c = \varepsilon_c \cdot c / (C - c) \quad (5)$$

așa încît ε_q crește mult cînd R scade.

6) R'' provine dintr-o cerință de tip γ , privind valabilitatea modelului de calcul implicat de relația (2): diferența relativă între q real și q calculat este tot mai mare pe măsură ce crește raportul R . Un calcul exact trebuie să țină cont de concurența solvent/substanță dizolvată [10] prin efectuarea corecției lui Williams de trecere de la adsorbția „aparentă” q dată de relația (2) la adsorbția „reală” q_r dată de bilanțul mai detaliat:

$$Sq_r = L(C - c) + L_a \cdot c \quad (6a)$$

în care L_a este cantitatea de solvent adsorbită. Dar L_a este extrem de greu de măsurat. Pentru eroarea relativă a lui q determinată de utilizarea relației (2) în loc de (6a), ε_{q2} , rezultă:

$$\varepsilon_{q2} = (q_r - q)/q = (L_a/L)c/(C - c) \quad (6b)$$

iar L_a este proporțional cu S , de unde o proporționalitate a erorii ε_{q2} cu raportul solid/lichid R .

Cele trei duble inegalități ($4a \div c$) urmează să fie intersectate în cazuri particulare cu condițiile limitative speciale pentru concentrația inițială C :

$$C' < C < C'' \quad (7)$$

Limita inferioară C' poate fi determinată de exemplu de concurența dintre substanța dizolvată și o altă substanță stabilizatoare a soluției; astfel la reținerea ionilor Fe^{3+} soluția este stabilizată prin adaos de acizi, pentru evitarea hidrolizei; la concentrații mici de Fe^{3+} (sub 10^{-4} mol/l), ionii H^+ din soluție (concentrația de acid a acestuia fiind $10^{-2} \div 10^{-3}$ val/l) pot reduce semnificativ adsorbția Fe^{3+} . Limita superioară este condiționată de posibilitatea precipitării substanței dizolvate în porii sorbentului (ca în [11]) sau pur și simplu de solubilitatea substanței dizolvate.

3. Stabilirea dependenței de concentrație a limitelor parametrilor

Stabilirea expresiilor limitelor $L' \dots R''$ este exemplificată la adsorbția amoniacului din soluție apoasă pe zeoliți sintetici (A, X, Y) pulverulenți. Cantitățile S, L ale fazelor se exprimă în: g zeolit (fără

amoniac; uscat în aer de $60 \div 70\%$ umiditate relativă, la $18 \div 22^\circ\text{C}$ respectiv pe ml soluție; concentrațiile se exprimă corespunzător: q în mmol NH_3/g zeolit, iar c și C în mmol NH_3/ml soluție. Concentrația c se determină alcalimetric, prin titrare directă cu acid clorhidric (de concentrație $\text{HCl } 0,01 \div \text{mval/ml}$, după valoarea concentrației NH_3).

1) Limita L' : eroarea relativă la titrare variază invers proporțional cu puterea $1/2$ a concentrației și a volumului titrat:

$$\varepsilon_c = K(V_t c)^{-1/2} \quad (8a)$$

în care V_t reprezintă o fracțiune subunitară a volumului total;

$$V_t = K_1 L \quad (8b)$$

Determinări prealabile au stabilit că eroarea relativă medie patratică este $1,7\%$ pentru o probă titrată de 10 ml cu concentrația NH_3 de $0,1 \text{ mol/l}$, așa încît din (8a) se obține: $K = 0,017(10 \cdot 0,1)^{1/2} = 0,017$. Admițînd $K_1 = 0,85$ rezultă, prin înlocuirea valorilor K și K' : $\varepsilon_c = 0,017(0,85 L c)^{1/2} = 0,0157 \sqrt{cL}$. Erorii maxime admisibile $\varepsilon_{c,M} = 5\%$ îi va corespunde valoarea minimă L' a volumului: $\varepsilon_{c,M} = 0,0157 \sqrt{cL'}$ de unde $L' = c^{-1}(0,05/0,0157)^2$ sau, aproximativ

$$L' = 0,1/c \quad (9a)$$

În alte situații limita L' va fi diferită; de exemplu la titrarea acid tare/bază tare exponentul produsului $V_t c$ în (8a) va fi mai mic, ca și pentru colorimetrie ($-0,1 \div -0,25$), în timp ce la analize gravimetrice acest exponent este mai mare ($-0,8 \div -0,9$), iar factorul K va fi mai mare pentru colorimetrie, dar mai mic în cazul gravimetriei. Se obțin în consecință funcții L' (c) diferind cu situația concretă.

2) Limita L'' poate lua valori de la 25 la 500 ml , în funcție de necesitatea etanșării și de costul solventului sau substanței dizolvate. În cazul studiat (materiale ieftine) se admite:

$$L'' = 500 \quad (9b)$$

3) Limita S' poate varia între $0,05 \text{ g}$ și 1 g , după omogenitatea materialului; zeoliții fiind microcristalini și relativ omogeni se poate adopta o valoare apropiată de limita inferioară:

$$S' = 0,1 \quad (9c)$$

4) Limita S'' depinde de costul sorbentului ($0,5 \div 20 \text{ g}$). Cazul dat este intermediar din acest punct de vedere, admițîndu-se:

$$S'' = 2,5 \quad (9d)$$

5) Stabilirea limitei R' se face pe baza relației (5): la o precizie de $2,5\%$ a măsurării concentrației c și o eroare maximă de 10% în deter-

minarea adsorbției q , rezultă : $0,1 = 0,025 \ c/(C_{\min} - c)$ sau $C_{\min} = 1,25 \ c$ de unde, prin înlocuire în (2) :

$$R' = c/(4q) \quad (10a)$$

Pentru a trece de la dependența $R' (c, q)$ la o dependență $R'(c)$ este nevoie de cunoașterea aproximativă a izotermei de adsorbție. Deși pentru porțiuni restrinse ale izotermei se folosesc încă ecuații tip Freundlich [11, 12] $q = ac^b$, este considerat azi ca stabilit că adsorbția substanțelor dizolvate are loc în strat monomolecular (cu toate că se cunosc și excepții, ca sorbția iodului pe alumina [13]), conducând la existența unui palier al cantității adsorbite, ca în fig. 1. Concentrația maximă în sorbent, notată în continuare A , se poate stabili din geometria sorbentului [14], dar se determină mai bine din izotermă :

$$A = \lim_{c \rightarrow \infty} q \quad (10b)$$

Pentru forma izotermei la concentrații mici, se arată [15] că ecuația cea mai convenabilă este cea de tip Langmuir :

$$q = Ac/(B + c) \quad (10c)$$

chiar în cazul adsorbției fizice. În (10c), B reprezintă concentrația din soluție la care sorbentul este saturat 50% :

$$B = c | q = A/2 \quad (10d)$$

Introducând q din (10c) în (10a), condiția limitării inferioare a raportului S/L devine :

$$R' = (B + c)/(4A) \quad (10e)$$

Determinările preliminare au stabilit la sorbția NH_3 pe zeoliți valorile : A (mmol/g sorbent) = 8 ; B (mmol/ml soluție) = 0,4, așa încât condiția (10e) devine :

$$R' = 0,03125c + 0,0125 \quad (10f)$$

6) Limita R'' se stabilește plecând de la relația (6b) în care ε_{q2} se înlocuiește cu valoarea maximă admisibilă, iar L_a se consideră proporțional cu S :

$$L_a = kS \quad (11a)$$

$$\varepsilon_{q2M} = kR''c/(C - c) \quad (11b)$$

Pentru zeolit uscat la aer, constanta k de reținere maximă a apei este 0,125 ml/g zeolit ; admitând o eroare maximă de 5% și o valoare

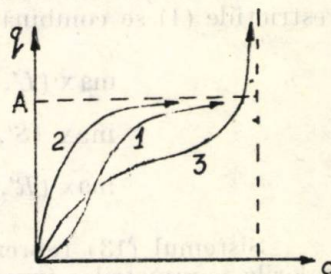


Fig. 1

- 1 sorbție cu saturare (capacitate de adsorbție A)
- 2 sorbție cu saturare, izotermă tip Langmuir
- sorbție în strat polimolecular (I_2 pe Al_2O_3)

$C_{\min} = 1,25c$, conform punctului 4, rezultă : $0,05 = 0,125 R''c/(1,25c - c)$
de unde :

$$R'' = 0,1 \quad (11c)$$

Astfel, în cazul studiat, sistemul de restricții (conform relațiilor (9a ÷ d, 10f, 11c) este :

$$0,1/c < L < 500 \quad (12a)$$

$$0,1 < S < 2,5 \quad (12b)$$

$$0,03125c + 0,0125 < R < 0,1 \quad (12c)$$

4. Stabilirea domeniului de variabilitate input pentru un punct al izotermei

Întrucât parametrii R, S, L sînt interdependenți (conform relației (3)), restricțiile (4) se combină reciproc, devenind :

$$\begin{aligned} \max (L', S'/R'') &< L < \min (L'', S''/R') \\ \max (S', L'R') &< S < \min (S'', L''R'') \\ \max (R', S'/L'') &< R < \min (R'', S''/L') \end{aligned} \quad (13)$$

Sistemul (13) reprezintă domeniul D al soluțiilor posibile, pentru valorile parametrilor input, domeniu care poate fi reprezentat în planul (L, S) . Se poate arăta că domeniul reprezintă un poligon cu 3 ÷ 6 laturi sau mulțimea vidă. Astfel, dacă se îndeplinesc, pentru o concentrație c dată, condițiile : $S'/R' < L' < L'' < S''/R' \cap L'R' < S' < S'' < L'' R'' \cap S'/L'' < R' < R'' < S''/L'$, domeniul (L, S) posibil va fi interiorul hexagonului ABCDEF din fig. 2a, în care laturile AB și DE reprezintă verticalele $L = L'$ și $L = L''$, laturile BC și EF sînt porțiuni ale dreptelor $S = R''L$ și $S = R'L$ (drepte ce trec prin origine), iar laturile FD și CD sînt descrise de orizontalele $S = S'$ și $S = S''$. Fiecare latură a hexagonului corespunde uneia din restricțiile (4) și este notată corespunzător l' (restricția $L' < L$), l'' (restricția $L < L''$) ș.a.m.d. pînă la r'' (pentru $R < R''$).

Pentru stabilirea formei domeniului D se introduc notațiile :

$$\lambda' = \text{sgn} (L' - S'/R''); \quad \lambda'' = \text{sgn}(S'_5/R' - L'');$$

$$\delta' = \text{sgn} (S' - L'R'); \quad \lambda'' = \text{sgn}(L''R'' - S'');$$

$$\rho' = \text{sgn}(R' - S'/L''); \quad \rho'' = \text{sgn}(S''/L' - R'') \quad (14)$$

unde $\text{sgn } E$ este funcția

$$\text{sgn } E = 1/2, E > 0; \text{sgn } E = -1/2, E \leq 0 \quad (15)$$

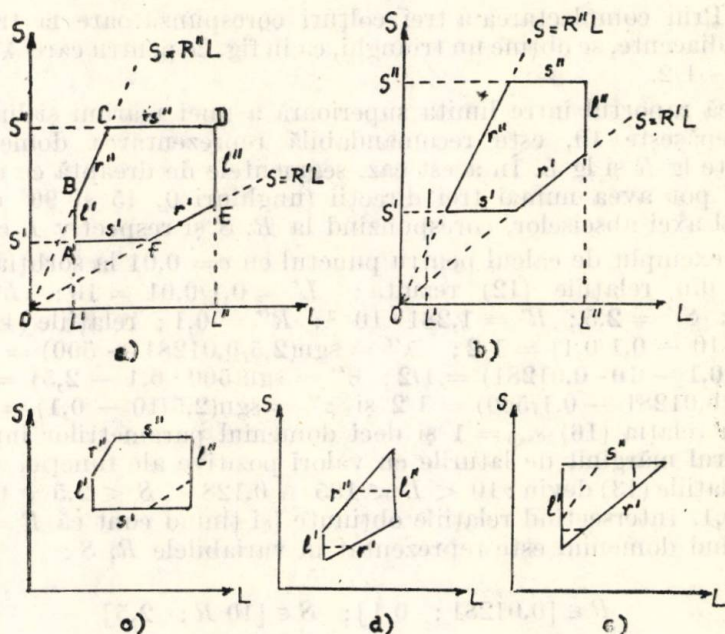


Fig. 2 Domeniul de variabilitate al parametrilor input, în reprezentare $S(L)$

- a) Hexagon complet b) Pentagon (lipsește latura l')
- c) Pentagon obținut din hexagon
- d) Patrulater obținut din hexagon
- e) Triunghi obținut din hexagon

Existența unei laturi a poligonului D depinde de valoarea expresiei sgn corespunzătoare. De exemplu dacă $\lambda' = 1/2$ atunci latura l' există; dacă însă $\lambda' = -1/2$ atunci latura l' nu există, domeniul D fiind limitat de intersecția laturilor s' și r'' care erau adiacente cu l' în hexagonul inițial; în acest caz domeniul D este un pentagon, ca în fig. 2b.

Forma domeniului va fi:

- hexagon, pentru $s_{\text{sgn}} = 3$
- pentagon, pentru $s_{\text{sgn}} = 2$
- patrulater, pentru $s_{\text{sgn}} = 1$
- triunghi, pentru $s_{\text{sgn}} = 0$

în care s_{sgn} este suma tuturor valorilor sgn :

$$s_{\text{sgn}} = \lambda' + \lambda'' + \sigma' + \sigma'' + \rho' + \rho'' \quad (16)$$

Domeniile pot fi toate obținute din hexagon și anume:

— Prin completarea „colțului” corespunzător uneia din laturi rezultă un pentagon, ca în fig. 2c; latura r' transformată în colț este singura la care $\text{sgn} = -1/2$.

— Prin completarea a două colțuri corespunzătoare la două laturi opuse rezultă un patrulater, ca în fig. 2d; laturile transformate în colț sînt cele pentru care $\text{sgn} = -1/2$, de exemplu fig. 2d corespunde situației cînd $\sigma' = \sigma'' = -1/2$.

— Prin completarea a trei colțuri corespunzătoare la trei laturi, toate neadiacente, se obține un triunghi, ca în fig. 2e pentru care $\lambda'' = \sigma' = \rho'' = -1/2$.

Dacă raportul între limita superioară a unei mărimi și limita inferioară depășește 10, este recomandabilă reprezentarea domeniului în coordonate $\lg R$ și $\lg L$. În acest caz, segmentele de dreaptă ce mărginesc domeniul pot avea numai trei direcții (unghiuri 0, 45 și 90° cu sensul negativ al axei absciselor, corespunzând la R , S și respectiv L constant).

Un exemplu de calcul pentru punctul cu $c = 0,01$ la sorbția NH_3 pe zeoliți: din relațiile (12) rezultă: $L' = 0,1/0,01 = 10$; $L'' = 500$; $S' = 0,1$; $S'' = 2,5$; $R' = 1,281 \cdot 10^{-2}$; $R'' = 0,1$; relațiile (41) devin: $\lambda' = \text{sgn}(10 - 0,1/0,1) = 1/2$; $\lambda'' = \text{sgn}(2,5/0,01281 - 500) = -1/2$; $\sigma' = \text{sgn}(0,1 - 10 \cdot 0,01281) = 1/2$; $\sigma'' = \text{sgn}(500 \cdot 0,1 - 2,5) = 1/2$; $\rho' = \text{sgn}(0,01281 - 0,1/500) = 1/2$ și $\rho'' = \text{sgn}(2,5/10 - 0,1) = 1/2$. Se obține cu relația (16) $s_{\text{sgn}} = 1$ și deci domeniul parametrilor input va fi patrulaterul mărginit de laturile cu valori pozitive ale funcției $\text{sgn}, l', r'', s'', r'$. Relațiile (13) devin: $10 < L < 195 \cap 0,128 < S < 2,5 \cap 0,01281 < R < 0,1$. Intersectind relațiile obținute (și ținind cont că $R = L/S$) se obține, când domeniul este reprezentat în variabilele R , S :

$$R \in [0,01281; 0,1]; S \in [10 R; 2,5]$$

Limitele de variație ale concentrației inițiale C rezultă din izoterma de absorbție (10c) și bilanțul (2): $C = Rq + c = [RAc/(B + c)] + c$ sau, cu $A = 8$, $B = 0,4$ și $c = 0,01$: $C = 0,01 + 0,1951 R$; introducând $R' = 0,01281$ și $R'' = 0,1$ se obține:

$C \in [0,0125; 0,0295]$; exprimind $S(C)$ se obține: $S > 10(C - 0,01)/0,1951$ sau:

$S \in [51,25(C - 0,01); 2,5]$; la C și S alese, valoarea L va fi fixată la: $L = S/R$ sau: $L = 0,1951 S/(C - 0,01)$.

Alegerea unui set de valori input în interiorul domeniului permis este arbitrară; este însă recomandată alegerea unor valori medii geometrice între limitele superioară și inferioară a parametrilor, de exemplu în cazul dat: $C = (0,0125 \cdot 0,0295)^{1/2} \cong 0,02 \text{ mol/l}$; $S = (51,25 \cdot (0,02 - 0,01) \cdot 2,5)^{1/2} \cong 1,1$, g, rezultind $L = 0,1951 \cdot 1,1/(0,02 - 0,01) = 21 \text{ ml}$.

Atunci când se determină însă un grup întreg de puncte ale izotermei, este avantajos să se aleagă parametrii input în așa fel încît cu o singură valoare C să poată fi determinat un număr de puncte cît mai mare. Strategia experimentală adoptată în acest caz va face obiectul comunicării următoare.

Concluzii. Discuție

1. S-a propus și justificat o metodă de alegere optimă a parametrilor input, pentru determinarea experimentală a oricărui punct al izotermei de echilibru a adsorbției unui component dizolvat, prin metoda statică. Parametrii aleși sînt concentrația inițială C și cantitățile S , L ale celor două faze.

2. Metoda permite determinarea condițiilor pentru obținerea unui punct prestabilit al izotermei, compensind astfel în parte unul din dezavantajele metodei statice față de metoda frontală, menționate în 1.

3. Metoda a fost obținută combinând cerințele de precizie, economice și de relevanță sau reproductibilitate, ceea ce duce la stabilirea aproximativă în 2 a unor limite inferioară și superioară pentru parametrii input L , S și $R (= L/S)$ ai determinării, ultima mărime fiind legată printr-un bilanț de materiale de parametrul input C .

4. Stabilirea valorilor limită (valori care depind în general de concentrația c a soluției la echilibru) se face conform metodicii discutate în 3 și exemplificate la adsorbția amoniacului din soluție apoasă pe zeoliți sintetici. Ca rezultat, se obține pentru fiecare punct al izotermei un domeniu de variație posibilă al parametrilor input, domeniu reprezentat printr-un poligon cu 3 ÷ 6 laturi în coordonatele S, L sau $\lg R, \lg L$. Determinarea formei poligonului și a curbei poligonale limită este discutată în continuare și exemplificată.

5. Valorile optime C, S și L se obțin în ordine mediind geometric între limitele superioară și inferioară de variație a parametrilor indicați.

6. Aplicarea metodei propuse permite o însemnată economie de timp și de materiale prin evitarea determinărilor neconcludente.

BIBLIOGRAFIE

1. Polihroniade A., Adsorbția ÷ adsorbția, Edit. tehnică, București, 1967.
2. Breck D., Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, 1974.
3. Hoell W., Kühn W. ș.a., Verfahrenstechnische Grundlagen von Adsorption und Ionenaustausch, Vlg. Karlsruhe Univ., Karlsruhe, 1975.
4. Schoenhammer K., Phys. Rev., B 13, 4336 (1976).
5. Trapnell B., Chemisorption, Butterworths, London, 1955.
6. Suprynowicz Z., Jaroniec M., Gawdzik J., Chromatographia, 9 (4), 164 (1976).
7. Ayvazov B.V., Praktikum po khimii poverkhnostnykh yavleniy i adsorbtsii, Vysshaya shkola, Moskva, 1973.
8. Egorov Yu. V., Statika sorbtsii mikrokomponentov oksigidratami, Atomizd., Moskva, 1975.
9. Todoran I., Tratatrea matematică a datelor experimentale, Edit. Academiei RSR, București, 1976.
10. Niac G., Schönberger E., Chimie fizică vol. 3, Ed. tehnică, București, 1970.
11. Dyck W., Canad. J. Chem., 46, 1441 (1968).
12. Naji M., Saleh J., J. Indian Chem. Soc., 45, (2), 107 (1968).
13. de Boer, J., The Dynamical Character of Adsorption, Clarendon, Oxford, 1953.
14. Gregg S., Sing K., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1967.
15. Herczynska E., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1429 (1968).

Conditions de détermination expérimentale des points de l'isotherme d'adsorption des solutions par voie (la méthode) statique. Limites de la variation des paramètres input expérimentaux.

On a élaboré un procédé d'optimisation des conditions de la détermination expérimentale des points de l'isotherme d'adsorption, applicable à la méthode statique d'étude de l'adsorption préférentielle d'un constituant de la solution. En combinant des critères économiques, de précision et de reproductibilité, le procédé proposé établit des limites inférieures et supérieures pour la concentration initiale de la solution et pour les quantités de phase liquide et solide mises en contact.

C.Z. 66.094.37:665.547.83

**OXIDAREA *n*-ALCANILOR ÎN PREZENȚA NAFTENAȚILOR
DE COBALT ȘI POTASIU**

L. PAPAĞAGI, M. TRIFAN, R. AVRAM

S-a studiat oxidarea *n*-alcanilor în prezența naftenaților de cobalt și potasiu în fază lichidă cu oxigen molecular și cu aer și influența acestor catalizatori asupra inițierii reacției, acumulării de acizi și peroxizi funcție de timp. De asemenea s-a realizat cromatografierea esterilor metilici ai acizilor grași obținuți în urma oxidării, pentru a trage concluzii asupra naturii acizilor formați.

Se studiază oxidarea *n*-alcanilor în prezența naftenaților de cobalt și potasiu în vederea realizării unei rupei dirijate a carbocatenelor *n*-alcanilor respectivi.

Introducere

Un aspect important în stabilirea mecanismului reacției de oxidare a *n*-alcanilor în fază lichidă cu oxigen molecular sau cu aer, constă în determinarea pozițiilor în care are loc atacul oxigenului asupra catenei *n*-alcanilor.

Au fost emise o serie de ipoteze referitoare la poziția în care are loc ruperea catenei *n*-alcanilor în cazul oxidării cu aer sau cu oxigen, termic sau în prezența unui catalizator (naftenat, stearat, etc.). Dintre aceste ipoteze cea mai plauzibilă este cea emisă de A. Grün (1) și H. Prückner (2) care afirmă că ruperea catenei hidrocarburii se face cu atât mai ușor, cu cât molecula este mai mare, iar grupele metilenice sînt mai aproape de mijlocul catenei. Această ipoteză a fost confirmată de cercetări efectuate în ultimul timp de către L. Ermolaeva (3), V. Boulton (4) și I. Drimuş (6, 7, 8).

Într-o serie de lucrări a fost studiat și efectul sinergetic al unor amestecuri de catalizatori asupra oxidării *n*-alcanilor.

Astfel, Manakov (9) studiind efectul stearaților de potasiu, litiu, sodiu și magneziu asupra oxidării *n*-pentadecanului la acizi, în prezența stearatului de mangan, recomandă pentru un procedeu continuu amestecul stearat de Mn : K — 1 : 1 și pentru un procedeu discontinuu amestecul de

Manuscris predat redacției la data de 20 noiembrie 1978.

* Șef lucrări dr. ing. ; Ing. ; Conf. dr. ing. Chimie organică și tehnologie chimică organică.

stearat de $\text{Mn} : \text{K} : \text{Na} = 2 : 1 : 1$. Deasemenea, Voskresenskaya (10) constată că viteza oxidării *n*-tetradecanului este mai mare în prezența amestecului de stearat $\text{Mn} - \text{K}$, decît în cazul oxidării cu catalizator de mangan.

Morozov (11) oxidînd cu aer tetradecan în prezența catalizatorilor pe bază de $\text{Mn} - \text{K}$, cu îndepărtarea continuă sub formă de săruri de sodiu a acizilor monocarboxilici, a obținut micșorarea cantității de compuși bifuncționali.

Același domeniu a fost abordat în lucrările lui Razumovski (12), care a oxidat *n*-tetradecan, cu oxigen molecular, la 130°C , în prezența unei sări de $\text{K} - \text{Mn}$ și în lucrările lui Drozdov (13) care a căutat să stabilească condițiile optime ale oxidării continue a parafinei folosind catalizatori pe bază de $\text{Ca} - \text{Mn}$ și $\text{Mn} - \text{Na}$.

În prezenta lucrare s-a studiat influența amestecurilor de naftenati de cobalt și potasiu, în diferite rapoarte asupra oxidării *n*-alcanilor, cu oxigen molecular și cu aer, în fază lichidă determinîndu-se compoziția amestecurilor de acizi monocarboxilici rezultați în urma acestui proces.

Partea experimentală

A fost supus oxidării un amestec de *n*-alcani a cărui compoziție este dată în tabelul 1.

Tabelul 1

Compoziția materiei prime

<i>n</i> -alcan	C_{17}	C_{18}	C_{19}	C_{20}	C_{21}	C_{22}	C_{23}
%	0,40	4,10	13,43	31,63	31,20	15,38	3,86

Oxidările au fost realizate într-un reactor din sticlă, capacitate 400 cm^3 , încălzit electric și termoreglat, în care s-au introdus 150 g. de *n*-alcani. Drept catalizator s-au utilizat amestecuri de naftenati de cobalt și potasiu în rapoarte molare 1 : 1, 2 : 1 și 1 : 2.

Ca agenți de oxidare s-au folosit oxigenul molecular (debit 5 l/h) și aerul (debit 25 l/h). În cazul oxidării cu oxigen molecular s-a lucrat pentru fiecare raport molar de catalizatori la temperaturile de 110° , 120° , 130° și 140°C . Oxidările amestecului de *n*-alcani cu aer s-au realizat la aceleași temperaturi, folosind un raport molar de $\text{Co} : \text{K} = 1 : 1$.

Analize. În timpul oxidării s-au determinat indicii de aciditate și de peroxid ai masei de reacție, final au fost determinați indicii de saponificare și ester.

Din masa de reacție au fost separați acizii conform schemei din figura 1. Acizii au fost cromatografați sub formă de esteri metilici pentru a stabili compoziția amestecului. Esterificările s-au realizat cu diazometan.

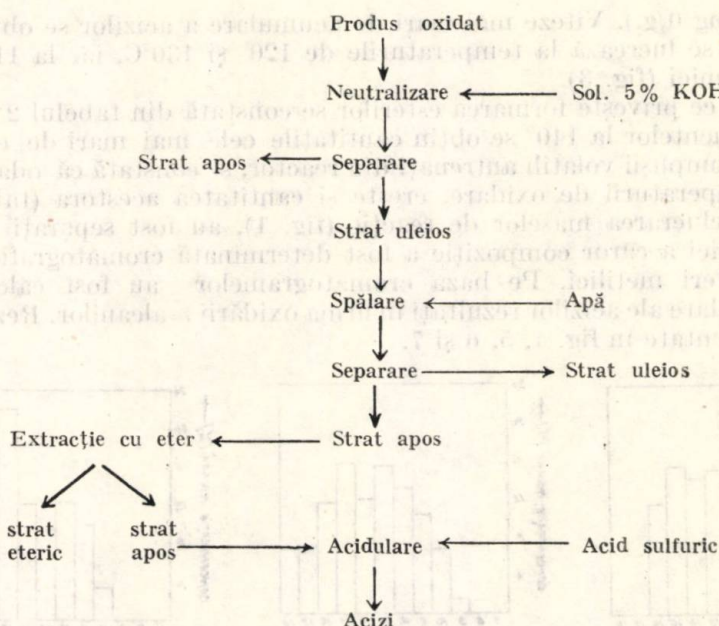


Fig. 1. Schema de prelucrare a masei de reacție obținută la oxidarea n-alcanilor.

Rezultate

Oxidările amestecului de *n*-alcani s-au efectuat în cazul utilizării oxigenului molecular ca agent de oxidare, timp de 8 ore, iar în cazul folosirii aerului pînă la atingerea unui indice de aciditate de aproximativ 70 mg KOH/g. Variațiile indicelui de aciditate în cazul oxidării cu oxigen molecular și a indicelui de peroxid sint prezentate în figurile 2, 3, 8, 9, 14 și 15.

Din datele prezentate în figura 2 se constată că acumularea peroxizilor se face cu viteze mici (valoarea maximă a indicelui de peroxid nu

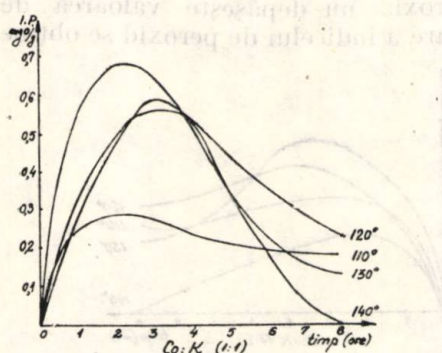


Figura 2. Variația indicelui de peroxid la oxidarea n-alcanilor cu oxigen molecular (Co : K = 1 : 1).

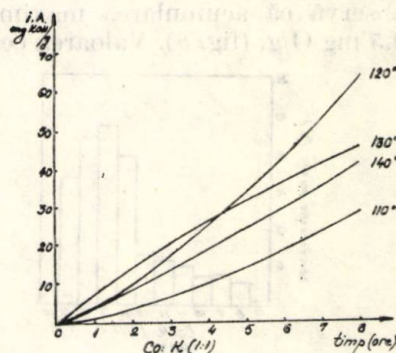


Figura 3. Variația indicelui de aciditate la oxidarea n-alcanilor cu oxigen molecular (Co : K = 1 : 1)

depășește 1 mg O/g.). Viteze mai mari de acumulare a acizilor se obțin în cazul în care se lucrează la temperaturile de 120° și 130°C, iar la 110° se obțin viteze mici (fig. 3).

În ceea ce privește formarea esterilor se constată din tabelul 2 că în cazul experimentelor la 140° se obțin cantitățile cele mai mari de esteri. Referitor la compuşii volatili antrenati din reactor, se constată că odată cu creșterea temperaturii de oxidare, crește și cantitatea acestora (tab. 3).

Prin prelucrarea maselor de reacție (fig. 1), au fost separați acizii monocarboxilici a căror compoziție a fost determinată cromatografic sub formă de esteri metilici. Pe baza cromatogramelor au fost calculate procentele molare ale acizilor rezultați în urma oxidării *n*-alcanilor. Rezultatele sînt prezentate în fig. 4, 5, 6 și 7.

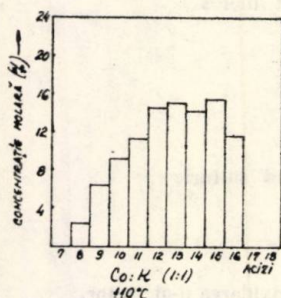


Figura 4. Compoziția acizilor rezultați la oxidarea cu oxigen a *n*-alcanilor (110°C, Co:K=1:1).

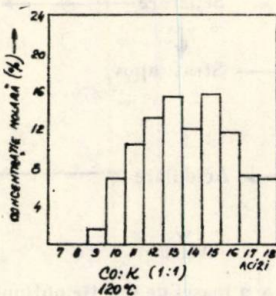


Figura 5. Compoziția acizilor rezultați la oxidarea *n*-alcanilor cu oxigen (120°C, Co:K=1:1).

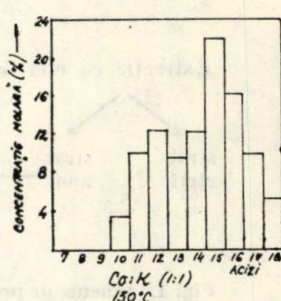


Figura 6. Compoziția acizilor rezultați la oxidarea cu oxigen a *n*-alcanilor (130°C, Co:K=1:1).

După cum se observă cantitățile cele mai mari de acizi cu 12 pînă la 18 atomi de carbon în moleculă se obțin la temperaturile de 120°C (82%) și respectiv 130°C (86%). Ponderea cea mai ridicată în acizi cu 14 pînă la 18 atomi de carbon se obțin lucrind la temperatura de 140°C, dar la această temperatură se constată o creștere accentuată a produșilor secundari de reacție.

Lucrind în aceleași condiții dar la un raport Co—K de 1:2, se observă că acumularea maximă de peroxizi nu depășește valoarea de 0,5 mg O/g. (fig. 8). Valoarea cea mai mare a indicelui de peroxid se obține

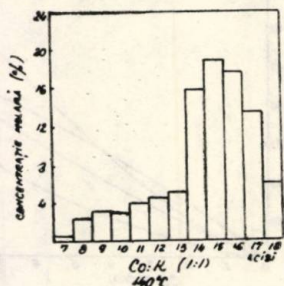


Figura 7. Compoziția acizilor rezultați la oxidarea cu oxigen a *n*-alcanilor (140°C, Co:K=1:1).

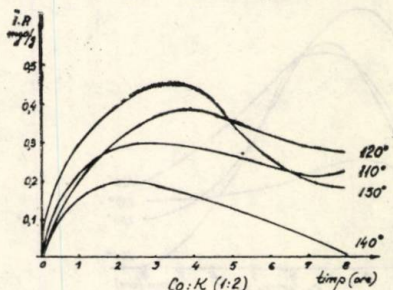


Figura 8. Variația indicelui de peroxid la oxidarea *n*-alcanilor cu oxigen molecular (Co:K=1:2).

la temperatura de 130°C ca și în cazul lucrului la un raport $\text{Co} : \text{K}$ de 1 : 1, cu mențiunea că timpii de atingere a maximului sînt decalati cu o oră.

În ceea ce privește acumularea acizilor, viteze mari și în acest caz se obțin pentru temperaturile de 120° și 130°C (fig. 9).

Odată cu mărirea cantității de naftenat de potasiu se constată în ceea ce privește compoziția acizilor monocarboxilici separați din masa de reacție (fig. 10—13) următoarele : apar în cantități mai mari acizii cu mai puțin de 12 atomi de carbon și totodată se constată o apropiere a nivelului procentuale ale componentilor. De exemplu în cazul oxidării la temperatura de 120°C procentul acizilor $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ este cu aproximativ 16 unități inferior celui obținut în cazul anterior.

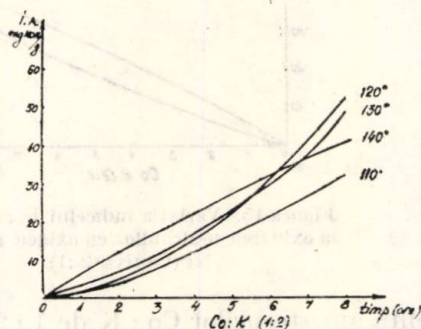


Figura 9. Variația indicelui de aciditate la oxidarea n-alcanilor cu oxigen molecular ($\text{Co} : \text{K} = 1 : 2$)

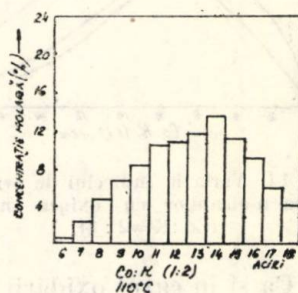


Figura 10. Compoziția acizilor rezultați la oxidarea cu oxigen a n-alcanilor (110°C, $\text{Co} : \text{K} = 1 : 2$).

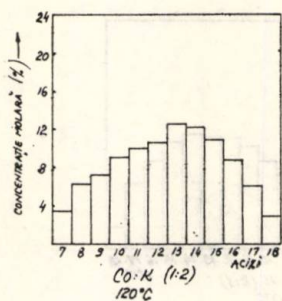


Figura 11. Compoziția acizilor rezultați la oxidarea n-alcanilor cu oxigen (120°C, $\text{Co} : \text{K} = 1 : 2$).

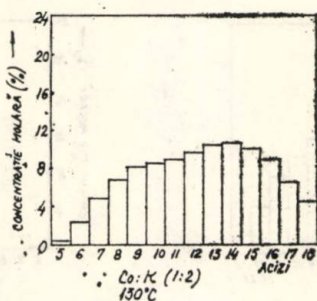


Figura 12. Compoziția acizilor rezultați la oxidarea cu oxigen a n-alcanilor (130°C, $\text{Co} : \text{K} = 1 : 2$).

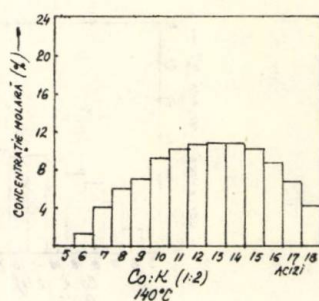


Figura 13. Compoziția acizilor rezultați la oxidarea cu oxigen a n-alcanilor (140°C, $\text{Co} : \text{K} = 1 : 2$).

S-au efectuat oxidări la temperaturile de 120° și 140°C la raportul $\text{Co} : \text{K}$ de 1 : 1. În acest caz s-a observat că odată cu mărirea cantității de naftenat de cobalt nu se obțin viteze de acumulare a acizilor (fig. 15) mai mari decât în cazul lucrului cu amestecuri $\text{Co} : \text{K}$ în raport 1 : 1. Acest lucru se datorește probabil faptului că adăugarea în plus de naftenat de cobalt conduce doar la mărirea volumului miceliilor existente, fără a-și mai putea exercita activitatea catalitică presupusă. Indicii de peroxid ating un

maxim după circa o oră (fig. 14). Din acest motiv am limitat experimentele numai la temperaturile menționate. Formarea esterilor și a produșilor volatili au respectat aceleași reguli ca la determinările anterioare (tab. 2 și 3).

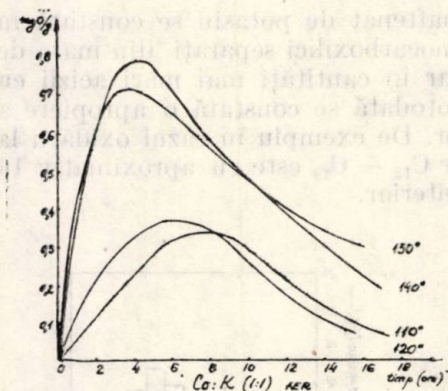


Figura 14. Variația indicelui de peroxid la oxidarea n-alcanilor cu oxigen molecular (Co:K=2:1).

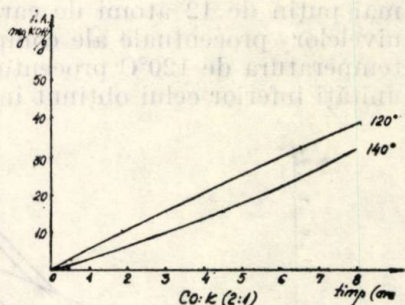


Figura 15. Variația indicelui de aciditate la oxidarea n-alcanilor cu oxigen molecular (Co:K=2:1).

Ca și în cazul oxidării în prezența amestecurilor Co:K de 1:2 și în acest caz în compoziția amestecurilor de acizi crește ponderea acizilor cu mai puțin de 12 atomi de carbon și scade ponderea acizilor grei (cu 17 și 18 atomi de carbon, fig. 16 și 17).

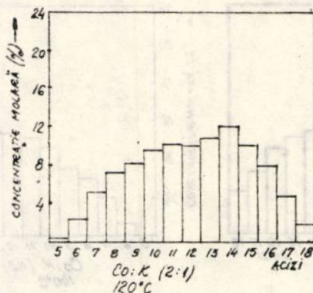


Figura 16. Compoziția acizilor rezultați la oxidarea cu oxigen a n-alcanilor (120°C, Co:K=2:1).

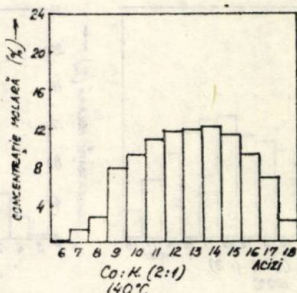


Figura 17. Compoziția acizilor rezultați la oxidarea cu oxigen a n-alcanilor (140°C, Co:K=2:1).

În urma oxidărilor efectuate cu oxigen molecular în condițiile arătate, ținând cont de vitezele de acumulare a acizilor și compoziția amestecurilor de acizi monocarboxilici rezultate, am ajuns la concluzia că cele mai bune rezultate se obțin în cazul în care se lucrează cu amestec catalitic Co:K în raportul 1:1, la temperaturile de 110, 120, 130 și 140°C. În consecință, am oxidat amestecul de n-alcani cu aer, în condițiile de mai sus, până la atingerea unui indice de aciditate de 70 mg. KOH/g.

Tabelul 2

Valorile finale ale indicilor de aciditate I.A. mgKOH/g), de saponificare (I.S. mgKOH/g) și de ester I.E. mgKOH/g)

Temp. °C	Co : K = 1 : 1			Co : K = 1 : 2			Co : K = 2 : 1		
	I.A.	I.S.	I.E.	I.A.	I.S.	I.E.	I.A.	I.S.	I.E.
110	28,6	48,1	19,5	31,8	39,3	7,5	—	—	—
120	64,2	80,6	16,4	52,6	83,2	30,6	40,35	52,16	11,81
130	46,3	59,8	13,5	48,1	88,4	40,3	—	—	—
140	41,9	72,9	31,0	40,25	85,8	45,55	32,15	48,8	16,65

Tabelul 3

Cantitățile de produse antrenate de agentul de oxidare

Temp. °C	Co : K = 1 : 1			Co : K = 1 : 2			Co : K = 2 : 1		
	Produs			Produs			Produs		
	apos		uleios	apos		uleios	apos		uleios
	g	I.A. mgKOH/g	g	g	I.A. mgKOH/g	g	g	I.A. mgKOH/g	g
110	6,0	85,8	1,0	6,5	97,5	0,5	—	—	—
120	13,5	109,2	2,0	13,0	104,0	1,0	9,5	109,2	1,5
130	13,5	111,8	3,5	14,5	107,9	2,5	—	—	—
140	16,5	130,0	4,5	18,0	114,4	4,0	10,0	98,8	2,0

Variația indicelui de aciditate și de peroxid sînt prezentate în figurile 18, 19. Din datele prezentate în aceste figuri se constată că acumularea peroxizilor se face cu viteze mici, valoarea maximă a indicelui de peroxid nedepășind 1 mg. O/g. Atingerea indicelui de aciditate de 70 mg. KOH/g se face aproximativ în același timp în cazul oxidărilor la 120 și 130°C. Cantități mai mari de esteri se formează la 120 și 140°C.

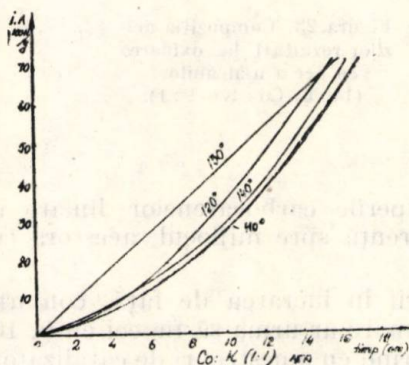


Figura 18. Variația indicelui de aciditate la oxidarea n-alkanilor cu aer (Co : K = 1 : 1).

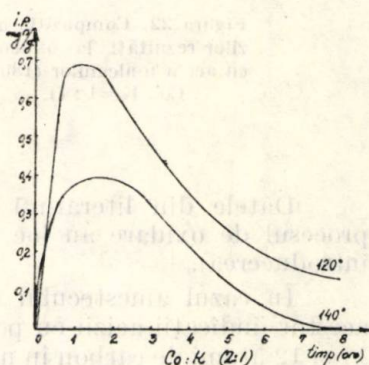


Figura 19. Variația indicelui de peroxid la oxidarea n-alkanilor cu aer (Co : K = 1 : 1).

În ceea ce privește compoziția amestecurilor de acizi monocarboxilici separați din masa de reacție (fig. 20—23), se constată că acizii cu ponderea maximă și aproximativ egală se află pe trepte diferite în funcție de temperatura de oxidare, astfel: la 110° predomină acizii $C_{12} - C_{14}$, la 120° acizii $C_9 - C_{14}$ și la 130° acizii $C_{10} - C_{12}$. La temperatura de 140°C se obțin cantități mai mari de acizi în intervalele $C_6 - C_7$ și $C_{14} - C_{16}$; la această temperatură alături de acizii $C_8 - C_{12}$ apar în cantități mari și produși secundari.

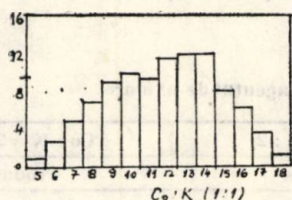


Figura 20. Compoziția acizilor rezultați la oxidarea cu aer a n-alcanilor (110°C , $\text{Co} : \text{K} = 1 : 1$).

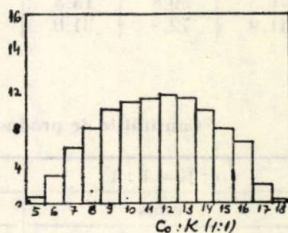


Figura 21. Compoziția acizilor rezultați la oxidarea cu aer a n-alcanilor (120°C , $\text{Co} : \text{K} = 1 : 1$).

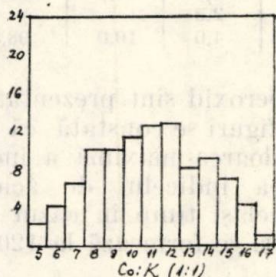


Figura 22. Compoziția acizilor rezultați la oxidarea cu aer a n-alcanilor (130°C , $\text{Co} : \text{K} = 1 : 1$).

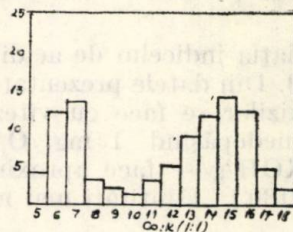


Figura 23. Compoziția acizilor rezultați la oxidarea cu aer a n-alcanilor (140°C , $\text{Co} : \text{K} = 1 : 1$).

Concluzii

Datele din literatură arată că ruperea carbocatenelor liniare în procesul de oxidare are loc cu preponderență spre mijlocul acestora (v. introducerea).

În cazul amestecului supus oxidării în lucrarea de față, conform acestor indicații acizii cu ponderea mai mare ar urma să fie cei cu 9, 10, 11 și 12 atomi de carbon în moleculă. Lucrând cu amestecuri de catalizatori se constată următoarele:

1. Se obțin amestecuri de acizi în care preponderenți sînt cei cu peste 12 atomi de carbon (excepție făcînd temperatura de 130°C , oxidarea cu aer).

2. Pentru obținerea unei rupei dirijate, recomandăm lucrul cu amestecuri de catalizatori Co : K în raportul 1 : 1, la temperaturile de 120 și 130°C în cazul oxidării cu oxigen molecular și la temperaturile de 110 și 120°C la oxidările cu aer.

3. Nu se recomandă lucrul la temperaturi mai mari decât cele indicate deoarece apar în aceste cazuri produși secundari în cantități mai mari.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Grün, E. Ulbrich, Z. Ang. Chem., **36**, 125 (1923).
2. H. Prückner, Chem. Tech., **5**, 193 (1952).
3. L.I. Ermolaeva, L.L. Moscovici și B.C. Freidin, Nefte pererabotka i Neftekhimiya, **35** (1968).
4. V. Boulton, G. Wade, G. Tennant, Brev. Brit., 1143213, 19 feb. 1969.
5. M.N. Manakov, Neftekhimiya, **10**, (6), 860 (1970).
6. I. Drimuș, C. Florescu, Revista de Chimie, **24**, 249 (1973).
7. I. Drimuș, L. Papahagi, Rev. Roumaine Chim., **20**, 7 (1975).
8. I. Drimuș, L. Papahagi, Rev. Roumaine Chim., **23**, 2 (1978).
9. M.N. Manakov, Khim. Prom., **2**, 95 (1974).
10. N.K. Voskresenskaya, Zh. Prikl. Khim., **49**, 1117 (1976).
11. L.A. Morozov, L.E. Doroginina, N.I. Alekseeva, Nefte pererabotka i Neftekhimiya, **3**, 32 (1977).
12. S.D. Razumovski, Zh. Prikl. Khim., **41**, 863 (1968).
13. A.S. Drozdov, Neftepererabotka i Neftekhimiya, **4**, 34 (1977).

Oxydation des *n*-alcanes en présence des naphthénates de cobalt et potassium

On a étudié l'oxydation des *n*-alcanes en présence des naphthénates de cobalt et potassium en phase liquide par l'oxygène moléculaire et par l'air et l'influence de ces catalyseurs sur l'amorçage de la réaction, l'accumulation d'acides et de peroxydes par rapport au temps. On a réalisé également la chromatographie des esters méthyliques des acides gras obtenus par l'oxydation, afin de pouvoir conclure sur la nature de ces acides.

METALURGIE

C.Z. 669—15

621.793/.795

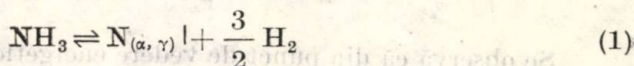
**ASPECTE TEORETICE ȘI PRACTICE PRIVIND MECANISMUL
NITRURĂRII ÎN GAZ ȘI PLASMĂ**

M. COJOCARU, E. FLORIAN *

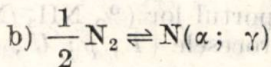
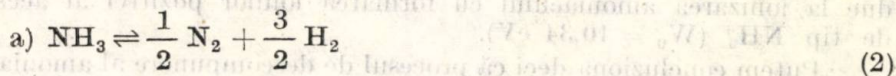
În lucrare sînt prezentate concluziile cercetărilor privind comportarea amestecurilor gazoase ce conțin azot la nitrurarea în gaz și în plasmă.

Se propune un mecanism nou de nitrurare avînd la bază ionizarea mediului activ gazos printr-un schimb electronic metal — gaz și extinderea acestui mecanism la toate tipurile de nitrurare sau alte tratamente termochimice.

Tratamentul termochimic de nitrurare folosind încălzirea prin radiație sau descărcările electrice în gaze, folosește ca mediu activ amoniacul care prin disociere pune în libertate azotul în stare atomică [2, 3].



Procesul conform teoriilor actuale unanim acceptate are loc în două stadii :



azotul în stare atomică rezultat este adsorbit în suprafața materialului metalic supus tratamentului conducînd la îmbogățirea straturilor superficiale.

Admițînd ca valabil acest mecanism de formare a azotului atomic ca urmare a disocierii termice a amoniacului pe suprafața catalitică a fierului

Manuscris predat redacției la data de 14 februarie 1979.

* Asistent dr. ing. ; Șef lucrări dr. ing. Catedra de metalurgie-fizică.

(sau compuşilor acestuia) urmată de adsorbția lui în suprafață apar o serie de dificultăți și anume [4—6]:

— neconcordanța rezultatelor experimentale cu cele teoretice legate de dependența grad de disociere a amoniacului — procent de atomi de azot adsorbiți în suprafață (exprimat prin mărimea stratului realizat);

— comportarea curioasă în acest caz a produselor disocierii termice a amoniacului la aplicarea unui câmp electrostatic slab;

— în cazul atmosferelor puternic diluate — imposibilitatea reproductibilității rezultatelor privind relația potențial de azot-grad de disociere al amoniacului.

În prezenta lucrare autorii își propun explicarea acestor neconcordanțe prin reconsiderarea mecanismului de disociere al NH_3 acceptat pînă în prezent pornind de la analiza din punct de vedere energetic a reacției de descompunere a amoniacului (tab. 1) [7].

Tabelul 1

Nr. crt.	Modul în care se produce descompunerea	Reacția	Energia eV
1	Disociere	$\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}$	— 4,2
2		$\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}$	— 3,64
3		$\text{NH} \rightleftharpoons \text{N} + \text{H}$	— 3,36
4		$\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N} + \text{H}$	— 11,2
5	ionizare a) cu formare de ioni pozitivi	$\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_3^+ + \bar{e}$	— 10,34
6		$\text{NH}_3 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NH}_3^-$	+ 2,8

Se observă că din punct de vedere energetic, reacția care are probabilitatea cea mai mare de producere este cea cu formare de ioni negativi de tip NH_3^- (reacție care are loc cu degajare de energie). Reacția de disociere cu formarea azotului atomic necesită un consum de energie foarte mare 11,2 eV. Se observă însă că energii mai mici decît această valoare duc la ionizarea amoniacului cu formarea ionilor pozitivi ai acestuia, de tip NH_3^+ ($W_0 = 10,34$ eV).

Putem concluziona deci că procesul de descompunere al amoniacului este în fapt un proces de ionizare, proces în urma căruia iau naștere în incintă preferențial ioni de tip NH_3^- și NH_3^+ raportul lor ($\% \text{NH}_3^-/\text{NH}_3^+$) depinzînd de condițiile în care se desfășoară procesele (T ; p ; U ; etc.).

Deplasarea și ciocnirile repetate ale electronilor au drept consecință efectul ionizator produs asupra atmosferei gazoase, efect ce poate fi exprimat prin secțiunea de ionizare A_i . Dependența secțiunii de ionizare $A_i = f(W)$ de energia electronilor (W) prezintă un caracter extremal, maximum pentru diferite gaze fiind plasat în diapazonul de valori cuprins între 50 : 150 eV (fig. 1) [8]. Pentru valori ale energiei electronilor $W < W_0$, secțiunea de ionizare $A_i \leq 0$, întrucît energia electronului este insuficientă pentru ruperea acestuia din molecula de amoniac cu formare de ioni pozitivi. La aceste valori ale energiei electronilor ($W < W_0$) se formează numai ioni negativi ai gazului (conform reacției 6 — tab. 1). În acest caz

reacția de formare a ionilor negativi o dată inițiată se comportă ca o reacție în lanț (5).

Creșterea procentului de ioni negativi, în cazul aplicării unor cîmpuri electrostatice slabe este favorizată de emisiile electronice din suprafața catodului.

Deasemenea, prin accelerarea electronilor în spațiul interelectrodic se produce și bombardarea anodului fapt care atrage după sine o emisie secundară a electronilor. Creșterea intensității cîmpului electrostatic aplicat conduce la creșterea energiei electronilor din spațiul interelectrodic în așa fel încît se creează premisele depășirii valorii energiei de ionizare a gazului ($W > W_0$) și deci formării ionilor de tip NH_3^+ (conform reacției 5 tab. 1). Procentul maxim de ioni pozitivi se atinge pentru valori ale energiei electronilor $W_{\text{efect}} = 100 \text{ eV}$ [7].

Creșterea energiei electronilor peste valoarea W_{ef} , conduce la scăderea procentului de ioni pozitivi în spațiul interelectrodic, aceasta datorită imposibilității creată electronilor de a interacționa cu moleculele neutre (imposibilitate generată de viteza mare a electronilor cu energii mari). În spațiul interelectronic conform dispersiei Maxwell a electronilor după valorile energiilor lor (fig. 2) există în permanență electroni cu energii a căror valori se înscriu într-un diapazon larg. Deci, indiferent de condițiile de lucru (T ; P , U , etc.) vor exista simultan premisele creerii atât a ionilor negativi cît și pozitivi ai atmosferei utilizată dar cu mențiunea că, raportul lor se schimbă funcție de condițiile create [1; 9] fapt determinat și-n condiții experimentale.

În cazul nitrurării clasice (în absența cîmpului electrostatic) în atmosferă de amoniac procesul de formare și adsorbție în suprafața a ionilor negativi (cei care predomină în aceste condiții) este mult mai lent. Ionii negativi de tip NH_3^- se formează chiar pe suprafața metalului supus tratamentului sau la distanță de cîteva diametre atomice. Reacția de ionizare este generată de electronii care părăsesc suprafața metalului (pt. $W > 3,0 \text{ eV}$) proces favorizat de cei doi factori convergenți :

- temperatura procesului
- energia eliberată ca urmare a reacției (6).

Pentru temperatura la care are loc în mod curent procesul de nitrurare $T \approx 560^\circ\text{C}$, numărul electronilor cu energii superioare energiei de ieșire din suprafața metalului este maxim.

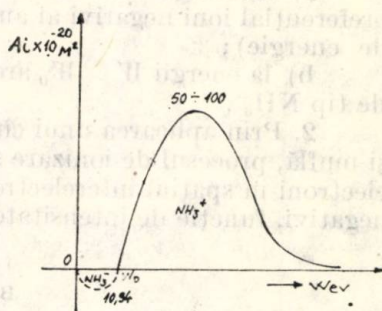


Fig. 1. Dependenta secțiunii de ionizare de energia electronilor.

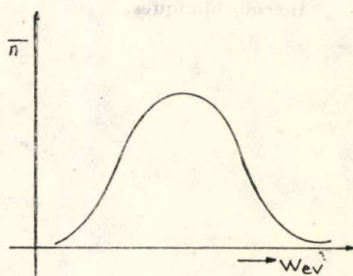


Fig. 2. Dispersia Maxwell a electronilor funcție de valoarea energiei lor.

Concluzii

1. Procesul de descompunere al amoniacului reprezintă un proces de ionizare și are loc ca urmare a schimbului electronic între suprafața materialului supus tratamentului și molecula neutră de amoniac.

a) la energii mici ale electronilor aflați în incinta $W < W_0$ se produc preferențial ioni negativi ai amoniacului NH_3^- (reacție ce are loc cu cedare de energie);

b) la energii $W > W_0$ are loc un proces de ionizare cu formare de ioni de tip NH_3^+ .

2. Prin aplicarea unui câmp electrostatic între piesa supusă nitrurării și muflă, procesul de ionizare se intensifică datorită creșterii numărului de electroni în spațiul interelectrodic și deci a numărului de ioni (pozitivi sau negativi, funcție de intensitatea câmpului electrostatic aplicat).

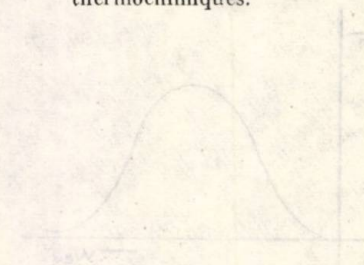
BIBLIOGRAFIE

1. Cojocaru M.O. Azotirovanie v electrostaticheskom pole, Teză de doctorat, Moscova, 1976.
2. Iurghenson A.A., Azotirovanie v energomašinstroenii, Moscova, Mașghiz, 1962.
3. Lahtin Iu. M., Kogan Ia. D., Azotirovanie stali, Moscova, Mașinstroenie, 1976.
4. Florian E., Cojocaru M., Metalurgia nr. 6, 1978.
5. Cojocaru M., Florian E., Metalurgia nr. 7, 1978.
6. Florian E., Cojocaru M., Metalurgia, nr. 9, 1978.
7. Vedenev V.I. Energhia razriva himiceskih sveazel, Moscova, Izd-vo AN a URSS, 1962.
8. Mirdeli G., Electrofizica, Moscova Izd-vo Mir, 1972.
9. Cojocaru M., Metalurgia nr. 5, 1978.

Aspects théoriques et pratiques concernant la nitruration gazeuse et ionique

Dans ce travail on présente les résultats des recherches concernant le comportement des mélanges gazeux à azote lors de la nitruration gazeuse et ionique.

On propose un nouveau mécanisme basé sur un échange d'électrons métal-gaz lors de la nitruration, extensible à tous les types de nitruration ou traitements thermochimiques.



C.Z. 662.765 :621.3.013.22
517.93

ANALIZA MATEMATICĂ A VARIANTELOR DE OPTIMIZARE A PROCESULUI DE FLOTAȚIE PRIN TRATARE ÎN CÎMP MAGNETIC

LUCIA TOCACI *

Pentru stabilirea variantei de flotație în cîmp magnetic care să permită creșterea maximă a indicatorilor procesului se adoptă o metodă de modelare matematică a deciziilor prin programare dinamică. Criteriilor de alegere a variantelor, considerate dominante pentru procesul studiat, li se acordă ponderi care împreună cu cifrele de calitate ale variantelor, permit alegerea variantei optime.

Analiza sensibilității variantei optime stabilite prin calcul a indicat stabilitatea matricei, deci corectitudinea metodei de analiză adoptate.

Cercetările privind valorificarea substanțelor minerale utile au indicat posibilitatea ameliorării performanțelor tehnologiilor clasice de concentrare prin flotație și datorită influenței unor factori fizici sau fizico-chimici. Cîmpurile exterioare de forțe pot determina în anumite condiții schimbări sensibile în comportamentul apei sau al sistemelor apoase utilizate în flotație, cu consecințe directe asupra desfășurării procesului.

Posibilitățile de aplicare a cîmpului magnetic ca stimulator fizic al procesului de flotație au impus extinderea cercetărilor pentru toate categoriile de substanțe minerale, ținînd cont, evident, de particularitățile lor de flotație.

Analiza matematică a variantelor de optimizare a flotației prin tratarea în cîmp magnetic efectuată în prezenta lucrare este, prin metoda utilizată, o primă încercare de acest gen în studiul procesului de flotație.

1. Metodă de stabilire a variantei optime

Pentru analizarea obiectivă a variantelor de optimizare a procesului de flotație prin tratarea sistemelor apoase de flotație în cîmp magnetic s-a adoptat o metodă de modelare matematică a deciziilor prin programare dinamică. Tehnica utilizată pentru rezolvare este matricea de comparare ce înregistrează detaliat particularitățile și deciziile necesare în alegerea rațională a soluției [1].

Manuscris predat redacției la data de 21 februarie 1979.

* Șef lucrări ing. Catedra de metalurgie neferoasă.

Forma generală a unei matrici de comparare este o diagramă Venn extinsă (fig. 1), unde intersecțiile sînt evenimente simple (eșantioane) și colecția evenimentelor definește spațiul eșantioanelor; evenimentele R_i reprezintă cerințele (criteriile) problemei, iar A_j reprezintă variantele de rezolvare a problemei.

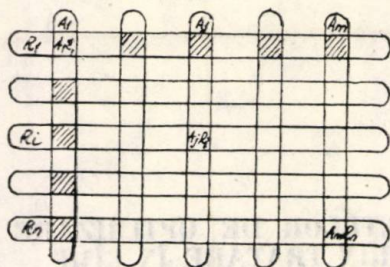


Fig. 1. Model de decizie reprezentat prin diagrama Venn.

Fiecare intersecție a evenimentelor reprezintă o concluzie :

$$A_1 R_1 \dots A_j R_i \dots A_m R_n \quad (1)$$

Celulele matricii de comparare reprezintă o stare pentru fiecare alternativă și pentru fiecare criteriu. Aprecierea criteriului (performanță, siguranță în funcționare, productivitate, timp de realizare, șanse de succes) este dificilă; este motivul utilizării în calcule a conceptelor de probabilitate.

Baza modelului de decizie o reprezintă alegerea cifrelor de calitate acordate variantelor — ce reprezintă în termeni matematici estimări ale probabilităților condiționate pentru variante atunci cînd se cunoaște criteriul și reflectă decizia colectivă asupra șanselor de alegere a unei anumite variante cînd se consideră un singur criteriu.

Probabilitățile condiționate pentru fiecare variantă se înmulțesc cu valorile ponderilor acordate fiecărui criteriu; matematic, probabilitățile condiționate aposteriori și probabilitățile condiționate apriori ale criteriilor sînt transformate în probabilități intersecționale :

$$P(A_j R_i) = P(A_j / R_i) \cdot P(R_i) \quad (2)$$

care însumate după criterii dau cifre de calitate; varianta cu cifra de calitate maximă este considerată optimă.

Pentru analiza sensibilității variantei optime stabilite se modifică ponderile de la o valoare nesemnificativă la una dominantă; o instabilitate a matricii reclamă re alegerea pe subcriterii a cifrelor de calitate [1].

2. Criterii de alegere a variantelor

În alegerea variantei se pornește de la indicatorii tehnico-economici pe care trebuie să îi realizeze instalația sau procesul tehnologic și se estimează o funcție de merit pentru fiecare variantă. Funcția de merit reprezintă media ponderată a cifrelor de calitate acordate variantei corespunzător unor criterii de apreciere.

Pentru o instalație de flotație se consideră ca principale următoarele criterii [2]:

- extracția în greutate;
- conținutul în metal;
- extracția în metal; în cazul particular al flotației minereului studiat, interesează valorile acestor indicatori pentru aur, argint, sulf;

— funcția de cost — caracterizată de doi indicatori principali : prețul de cost al tonei de metal și productivitatea ;

— realizabilitatea — dată de indicatorii : posibilitățile de realizare, costul și timpul de punere în funcțiune a instalațiilor ;

— siguranța în funcționare — caracterizată printr-o cifră de calitate ce ține cont de frecvența apariției unor defecțiuni și alta ce ține cont de posibilitatea înlăturării lor.

Aceste criterii iintră în alcătuirea funcției de merit a variantei cu ponderi ce rămân aceleași pentru toate variantele. Stabilirea ponderilor se face în funcție de cerințele temei și specificul instalației [2].

3. Analiza matematică a variantelor

Variantele de flotație pentru care s-a efectuat studiul comparativ sînt notate de la 1 la 5 și reprezintă :

Varianta 1 : Flotarea minereului cu apă obișnuită, netratată în cîmp magnetic (etalon) ;

Varianta 2 : Flotarea minereului cu tratarea apei în cîmp magnetic ;

Varianta 3 : Flotarea minereului cu tratarea soluției de reactivi în cîmp magnetic ;

Varianta 4 : Flotarea minereului cu turbureală tratată în cîmp magnetic ;

Varianta 5 : Flotarea minereului cu tratarea în cîmp magnetic a soluției de reactivi și a turburelii.

Rezultatele încercărilor de flotație a minereului studiat pentru variantele de mai sus, sînt sintetizate în tab. 1.

Tabelul 1

Nr. crt.	Varianta	Produse	Extrac- ția în greut. %	Extr. în met., %		
				Au	Ag	S
1	Etalon	Conc. primar	21,6	89,60	64,10	68,2
		Steril	78,4	10,40	35,90	31,8
		Alimentare	100,0	100,0	100,0	100,0
2	Tratarea apei în cîmp magnetic	Conc. primar	17,5	93,2	61,3	63,3
		Steril	82,5	6,8	38,7	32,7
		Alimentare	100,0	100,0	100,0	100,0
3	Tratarea soluției de reactivi în cîmp magnetic	Conc. primar	22,0	93,4	60,3	73,8
		Steril	78,0	6,6	39,7	26,2
		Alimentare	100,0	100,0	100,0	100,0
4	Tratarea turburelii în cîmp magnetic	Conc. primar	24,7	93,7	70,8	65,3
		Steril	75,3	6,3	29,2	34,7
		Alimentare	100,0	100,0	100,0	100,0
5	Tratarea turburelii și a soluției de reactivi în cîmp magnetic	Conc. primar	21,7	93,8	66,8	70,1
		Steril	78,3	6,2	33,2	29,9
		Alimentare	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabelul 2

106

Lucia Tocaci

Nr. crt.	Criteriul,	pondera,	subpondera	Varianta				
				1	2	3	4	5
1	Extracția în greutate	18 %		0,20476	0,00952	0,22380	0,35238	0,20952
2	Conținutul în metal	18 %	Au — 97,5 %	0,19180	0,23846	0,19526	0,17625	0,19820
			Ag — 2,4 %	0,19333	0,24666	0,17166	0,18333	0,20500
			S — 0,1 %	0,21246	0,21727	0,19924	0,17519	0,19580
				0,19184	0,23861	0,19467	0,17640	0,19835
3	Extracția în greutate	24 %	Au — 97,5 %	0,01212	0,21818	0,24242	0,24060	0,26666
			Ag — 2,4 %	0,21176	0,06382	0,01063	0,46276	0,25000
			S — 0,1 %	0,17368	0,12631	0,46842	0,01052	0,22105
				0,01708	0,21437	0,23706	0,26519	0,26621
4	Funcția de cost	34 %	Preț de cost — 80 %	0,15384	0,20000	0,22307	0,20769	0,21538
			Productivitate — 20 %	0,15220	0,20700	0,21005	0,21461	0,21613
				0,15351	0,20140	0,22045	0,20907	0,21552
5	Realizabilitatea	4 %	Posibilități de realizare — 50 %	0,21505	0,19355	0,20430	0,19355	0,19255
			Costul instalației — 40 %	0,23095	0,18476	0,22633	0,18776	0,17321
			Timp de punere în funcț. — 10 %	0,22321	0,20089	0,21875	0,20089	0,15625
				0,22223	0,19076	0,21455	0,19077	0,18168
6	Siguranța în funcționare	2 %	Frecvența defectiunilor — 60 %	0,22988	0,18391	0,20690	0,20690	0,17241
			Timp de remediere — 40 %	0,23529	0,18823	0,21176	0,18823	0,17647
				0,23205	0,21982	0,21390	0,21464	0,21767

Analiza matematică are la bază, conform metodei, două categorii de date inițiale :

a) Valorile ponderilor — acordate fiecărui criteriu, reprezentând măsura în care interesează realizarea criteriului.

Pentru analiza variantelor de flotație cu tratarea sistemelor apoase în câmp magnetic ponderile s-au stabilit ținând cont de particularitățile flotației minereului studiat.

b) Cifrele de calitate ale variantelor, ce reprezintă probabilități condiționate de realizarea unui anumit criteriu, adică măsura realizării criteriului prin adoptarea variantei respective. Suma cifrelor de calitate pentru variantele studiate trebuie să fie egală cu unitatea.

Pentru micșorarea caracterului subiectiv al stabilirii cifrelor de calitate se defalcă criteriul în mai multe subcriterii și se stabilesc pentru fiecare subcriteriu ponderi și cifre de calitate. Metoda de calcul adoptată se bazează pe evaluarea unor note ce se află în relație directă sau indirectă cu parametrii tehnici și apoi normarea acestor mărimi față de suma lor.

Stabilirea probabilităților condiționate s-a efectuat pentru criteriul 1 proporțional cu diferența procentuală a extracției în greutate (raport de proporționalitate 10). Pentru criteriile 2 și 3 stabilirea probabilităților condiționate s-a efectuat pe subcriterii (pentru Au, Ag, S), subponderile fiind proporționale cu prețul de vânzare a fiecărui component. Pentru criteriile 4, 5 și 6 probabilitățile s-au stabilit indirect, prin acordarea unor note ce țin cont de performanțele fiecărei variante în parte, iar subponderile au fost apreciate după criterii economice (tab. 2).

Cu aceste două categorii de date — valorile ponderilor și probabilitățile condiționate — se trece la alegerea variantei optime, calculând o cifră de calitate globală pentru fiecare variantă, prin înmulțirea probabilităților condiționate ale fiecărui criteriu cu valoarea ponderii criteriului și însumând aceste produse pentru toate cele 6 criterii.

Se consideră variantă optimă varianta cu cifra de calitate maximă și se întocmește un clasament al variantelor în ordinea descrescândă a cifrelor de calitate (tab. 3).

Tabelul 3

Varianta	1	2	3	4	5
Cifra de calitate	0,14152	0,17590	0,22131	0,24150	0,22231
Clasament	V	IV	III	I	II

Analiza sensibilității variantei alese, la modificări posibile ale valorilor ponderilor condiționate inițial pentru fiecare criteriu, se realizează pornind de la o valoare minimă la o valoare maximă posibilă la care criteriul devine preponderent.

Pe baza valorilor ponderilor și a probabilităților condiționate se calculează cifrele de calitate globale și se alcătuiesc clasamente din care se determină apoi valorile ponderilor la care locurile I respectiv I și II sau I, II și III rămân neschimbate la modificarea ponderilor respective. Cu

ajutorul acestor valori se obțin prin normare ponderile generalizate și se calculează cifrele de calitate generalizate, întocmindu-se clasamentele generalizate respective. Dacă aceste clasamente nu diferă între ele și față de clasamentul inițial, rezultă că varianta optimă stabilită în clasamentul inițial, rămâne optimă și la modificări ale cerințelor.

Calculule efectuate indică existența unei concordanțe în alcătuirea clasamentului pentru o gamă largă de variație a factorilor de pondere; factorii inițiali de pondere indică o matrice stabilă deoarece varianta 4 de pe locul I a rămas pe același loc și după analiza sensibilității. Cifrele de calitate ajustate prin analiza sensibilității matricii de comparare sînt redate în tab. 4.

Tabelul 4

Selecția ponderilor	Cifra de calitate și clasament				
	V a r i a n t a				
	1	2	3	4	5
I Loc identic	0,144608	0,174477	0,219344	0,240754	0,22079
II Locuri identice	0,148274	0,160024	0,220106	0,244801	0,215948
III Locuri identice	0,148274	0,160824	0,220106	0,244801	0,215948
L o c u l	I	II	III	IV	V
I Loc identic	4	5	3	2	1
II Locuri identice	4	3	5	2	1
III Locuri identice	4	4	5	2	1

Datorită volumului mare de calcul, s-a elaborat un program pentru efectuarea lui pe un calculator numeric universal. Programul a fost verificat și executat cu un calculator I B M 360/40; limbajul utilizat a fost FORTRAN IV.

Discuții

Din prelucrarea datelor a rezultat clasamentul inițial valabil pentru ponderile inițiale (tab. 3). La modificarea ponderilor în jurul ponderilor inițiale varianta de flotație cu tratarea turburelii în câmp magnetic rămîne pe locul I, dovedindu-se optimă și în cadrul acestor modificări (tab. 4).

Dacă tratarea magnetică a turburelii nu se poate realiza din anumite motive, neprinse în studiu, analiza stabilității variantelor de pe locurile II și III indică o coborîre a variantei de flotație cu tratarea soluției de reactivi și a turburelii în câmp magnetic (5) de pe locul II pe locul III la modificarea ponderilor inițiale. Așa dar, dacă aprecierea ponderilor nu este fermă, este preferabilă varianta de flotație cu tratarea magnetică a soluției de reactivi. Pentru locurile IV și V variantele rămîn stabile la modificarea ponderilor.

Există posibilitatea ca industrial să se utilizeze varianta optimă stabilită: tratarea magnetică a turburelii oferă creșterea maximă a indicatorilor flotației minereului studiat și în același timp o realizare practică fără dificultăți.

Metoda de stabilire a variantei optime de flotație la tratarea sistemelor apoase în câmp magnetic, prin model de decizie în care procesul este simulat matematic, utilizând tehnica rezolvării prin matrice de comparare, este corectă matematic și permite obținerea unor concluzii obiective, datorită în deosebi analizei sensibilității variantelor la modificarea cerințelor. Este motivul pentru care metoda poate fi utilizată cu succes în stabilirea variantei cu performanțe maxime a oricărui proces de preparare, ținând cont, evident, de particularitățile procesului.

BIBLIOGRAFIE,

1. *Thompson D.C.*, Decision Modeling the Art of scientific Guessing-Machine Design, 42, 27, 1970)
2. *Tocaci L.*, Influența cimpului magnetic asupra flotației unor substanțe minerale — teză de doctorat, Institutul politehnic București, 1972.

The Mathematical Analysis of the Optimisation of the Flotation in Magnetic Field

The present article describes a method of mathematical modelling of decisions by dynamic programming, the purpose of which is to find a variant of flotation able to increase to the greatest extent the indices of the process. For the criteria of selection of variants, reckoned as dominant for the studied process were attributed such relative weight, which together with the quality indices could allow a right choice of the best variant.

The analysis of the sensitivity of the best variant, showed a stability of the matrix and consequent by the accuracy of the applied analysis method.



Prof. ing. ȘTEFAN MANTEA

În ziua de 27 aprilie 1979 a încetat din viață profesorul universitar inginer Ștefan Mantea, una din personalitățile reprezentative ale științei și tehnicii metalurgice din țara noastră.

Născut în iunie 1904 în localitatea Plenița, după absolvirea studiilor la liceul din Craiova, a urmat cursurile Facultății de Mine și Metalurgie din cadrul Școlii politehnice din București, obținând diploma de inginer în anul 1928.

La 1 noiembrie 1929 este numit asistent la Politehnica din București, specialitatea Metalurgie, unde și-a desfășurat activitatea pînă în ultima zi a vieții, parcurgînd toate treptele universitare, îndeplinind succesiv sarcini de asistent, șef de lucrări, conferențiar, profesor, șef de catedră, profesor consultant.

Colaborator apropiat al academicianului Traian Negrescu și succesor al acestuia la conducerea catedrei de Metalurgie fizică, a avut o contribuție remarcabilă la crearea și dezvoltarea învățămîntului superior metalurgic din țara noastră și în special în domeniul Metalurgiei metalelor neferoase, Metalurgiei fizice și Tratamentelor termice.

În cei 50 de ani închinăți învățămîntului superior metalurgic, Profesorul Ștefan Mantea a predat cursuri de : Metalografie, Metale și aliaje neferoase, Siderurgie fizică și Tratamente termice, a îndrumat cu pasiune serii de tineri ingineri în perfecționarea pregătirii lor la doctorat, contribuind astfel la formarea a numeroase cadre tehnice și de cercetare cu cea mai înaltă calificare.

Prin calmul și competența sa profesională, prin spiritul său de desăvîrșit pedagog, Profesorul Ștefan Mantea a reușit să sădească în inimile multor generații de studenți și doctoranzi, care l-au avut ca dascăl, dragostea și pasiunea pentru descoperirea tainelor metalurgiei, în special a metalurgiei fizice și tratamentelor termice, făcîndu-i să înțeleagă

că profesia de metalurg reprezintă mult mai mult decât marea luptă a omului cu focul și metalul incandescent.

A colaborat activ la înființarea, organizarea și înzestrarea laboratorului de metalurgie fizică din cadrul Politehnicii din București, primul laborator de acest fel din țara noastră.

Paralel cu activitatea didactică, Profesorul universitar inginer Ștefan Mantea a desfășurat o bogată și valoroasă activitate științifică, tehnică și organizatorică ocupînd funcții de răspundere în Ministerul Metalurgiei, Institutul de Cercetări ICEPROM al Ministerului Metalurgiei, la Academia R.S.R. la Institutul de metalurgie și mecanică aplicată și la Centrul de Cercetări metalurgice unde a îndeplinit înalta funcție de director.

Activitatea științifică a profesorului Ștefan Mantea s-a concretizat în studii și cercetări științifice, cercetări de laborator și industriale, monografii și lucrări de sinteză, din domeniile : metalurgiei fizice, metalurgiei extractive, industriei carbonifere și energiei atomice.

În activitatea sa de cercetare științifică profesorul Ștefan Mantea a obținut rezultate remarcabile în domeniile : metalurgiei magneziului, metalurgiei cuprului și aliajelor pe bază de cupru și tratamentelor termice.

Pentru meritele sale deosebite a fost decorat cu Ordinul Muncii cl. III-a.

Pentru toți cei care l-au cunoscut, foști studenți și colaboratori, memoria distinsului profesor Ștefan Mantea constituie un înalt exemplu de muncă, pasiune și devotament pentru promovarea științelor metalurgice și formarea de cadre cu pregătire universitară.

Prof. dr. ing. N. Geru

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHU-DEJ” BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE**

apare trimestrial, în continuarea vechilor periodice științifice : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” și Buletinul Institutului politehnic «Gh. Gheorghiu-Dej» București”.

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rând activitatea științifică a corpului didactic din institut. În limita spațiului disponibil, se pot publica și lucrări științifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Correspondența privind articolele, schimburile de publicații și abonamentele se fac pe adresa institutului.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHU-DEJ” BUCUREȘTI
РАЗДЕЛ ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ**

выходит четыре раза в год, являясь продолжением прежних научных периодических журналов, „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” и Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут опубликоваться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHU-DEJ” BUCUREȘTI
SERIES OF CHEMISTRY-METALLURGY**

The Bulletin is issued quarterly, continuing the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” and Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București.

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHU-DEJ” BUCUREȘTI
SÉRIE CHIMIE-METALLURGIE**

paraît tous les trois mois, continuant les anciens périodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” et Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București.

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

Adresa :

**INSTITUTUL POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHU-DEJ” BUCUREȘTI
ROMANIA
Splaiul Independenței nr. 313
Căsuța Poștală nr. 2356
(pentru Buletinul Institutului)
Seria Chimie-Metalurgie**

F 1130/1

**BULETINUL
INSTITUTULUI
POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ”
BUCUREȘTI**

SERIA CHIMIE – METALURGIE

**TOMUL XLI NUMĂRUL 3 ANUL 1979
IULIE – SEPTEMBRIE**

COMITETUL DE REDACȚIE

REDACTOR RESPONSABIL: Academician *Radu Voinea*

MEMBRII : Prof. dr. ing. *Constantin Bălă* (redactor responsabil adjunct), Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Cartianu*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. ing. *Sergiu Călin* (secretar științific); Prof. dr. docent ing. *Virgil Constantinescu*; Prof. dr. ing. *Alexandru Dănescu*; Prof. dr. ing. *Gleb Drăgan*; Prof. dr. ing. *Nicolae Geru*; Prof. dr. ing. *Berthold Grünwald*; Prof. dr. *Ion Grădișteanu*; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan*; Prof. ing. *Jean Moncea*; Academician *Ecaterina Ciorănescu Nenișescu*; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean*; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu*; Prof. dr. ing. *Ion Popescu*; Prof. dr. ing. *Marin Rădoi*; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu*; Prof. dr. *Octavian Stănășilă*; Prof. dr. docent ing. *Ion Teodoreanu*. Prof. dr. docent *Rodica Vilcu*.

Editor : Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București.
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10. România, Căsuța poștală 2356
TELEX : 14.490 PIBUH

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ILEXIM
import-export press. 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest
ROMANIA



Sumar

MATEMATICĂ

Gh. Budianu

Asupra legii logaritmului iterat pentru sume de vectori aleatori 3

FIZICĂ

Cornelia Moțoc, E. Sofron, Iuliana Cuculescu, Maria Honciuc, R. Iorgulescu, P. Popovici, D.A. Petrescu

Utilizarea cristalelor lichide în testarea unor tranzistoare de putere 9

I. Petre, C. Cioacă

Calculul corecției de ordinul doi la energie în cadrul efectului Stark 15

CHIMIE

Florica Bărbulescu, Elena Constantinescu, H. Dengel

Determinarea coeficienților Soret și a căldurilor molare de transfer a unor soluții apoase de LiCl 19

Vasilica Croitoru, Luminița Vlădescu

Metode spectrofotometrice în ultra violet pentru determinarea copolimerilor vinilacetat-anhidridă maleică și poli (dialilamoniu) 25

Elena Jercan, Cristina Mușat

Separări cu schimbători de ioni în prezența agenților de complexare VI. EDTA în analiza unor produși industriali 31

D. Oancea, Agneta Caragheorgheopol, N. I. Ionescu, Domnina Popescu, H. Schuster

Influența oxigenului asupra polimerizării termice a fenilacetilenel 35

V. Dumitrescu, Nina Dumitrescu

Studiul spectrofotometric al reacției molibdenului cu un derivat triazinic. Determinarea indirectă a fosforului utilizând acidul fosfomolibdenic 41

A.F. Dăneț, Mihaela Tiron

Studiul spectrofotometric al reacției mercurului (II) cu sarea de sodiu a acidului p-nitro fenildiazoaminoazobenzen-p'-sulfonic 47

V. David, S. Moldoveanu

Studiul teoretic privind optimizarea funcțiilor analitice în analiza cantitativă cromatografică 55

INGINERIE CHIMICĂ

T. Vișan, S. Sternberg, Liliana Apăteanu

L'étude chronopotentiométrique de l'ion Cd^{2+} dans les nitrates alcalins fondus 59

Maria Floarea, Gherghina Tudorache, Teodora Pielea

Studiul stabilității chimice a anioniților indigeni II 67

Agneta Bâtcă, V. S. Dina

Căi de creștere a eficacității extracției oxidului de magneziu din dolomite 73

Margareta Tomescu, Lucia Ciohodaru

**Distribuția seevențelor în copolimerii acrilonitril-acid metaacrilic-stiren
clorura de viniliden** 81

Ioana Jitaru, Magdalena Dinculescu

Combinații complexe mixte ale Cu(II) cu 3-amino-1-propanol și piridină 89

METALURGIE

Lucia Tocaci, Ligia Stoica, C. Boboiceanu

Posibilități de obținere a concentratelor de metale rare din materii prime indigene I. 97

I. Riposan

Fonte cu grafit nodular pentru turnarea cilindrilor de laminor 107

CZ: 517.62:519.214

ASUPRA LEGII LOGARITMULUI ITERAT PENTRU SUME DE VECTORI ALEATORI

GHEORGHE BUDIANU *

Se demonstrează că dacă $\{\xi_n, \eta_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ este un șir de vectori aleatori independenți, identic repartizați avind

$$\bigcap_{m=1}^{\infty} \text{co} \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n \xi_i}{\sqrt[2n]{2n \ln \ln n}}, \frac{\sum_{i=1}^n \eta_i}{\sqrt[2n]{2n \ln \ln n}} \mid n \geq m \right\} = \left\{ (x, y) : \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} \leq 1 \right\} \text{ a.s.}$$

atunci $M(\xi_1) = M(\eta_1) = M(\xi_1 \eta_1) = 0$ și $D^2(\xi_1) = a^2$, $D^2(\eta_1) = b^2$ a.s.

În prima parte a acestei lucrări, se arată că teorema demonstrată în [4] este adevărată și pentru vectori k -dimensionali, $k \geq 3$. În partea a doua se dă o reciprocă a acestei teoreme.

1. În [4] am demonstrat următoarea

TEOREMA 1. Fie $\{E, K, P\}$ un cimp de probabilitate. Dacă $\{\xi_n, \eta_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ este un șir de vectori aleatori independenți, identic repartizați, avind media nulă, $D^2(\xi_1) = \sigma_1^2 < +\infty$, $D^2(\eta_1) = \sigma_2^2 < +\infty$ și $M(\xi_1 \eta_1) = r$ atunci

$$\bigcap_{m=1}^{\infty} \text{co} \left\{ X_n = \frac{\sum_{i=1}^n \xi_i}{\sqrt[2n]{2n \ln \ln n}}, Y_n = \frac{\sum_{i=1}^n \eta_i}{\sqrt[2n]{2n \ln \ln n}}, n \geq m \right\} = \{(x, y) : \sigma_1^2 x^2 + \sigma_2^2 y^2 - 2rxy + r^2 - \sigma_1^2 \sigma_2^2 \leq 0\} \quad (\text{a.s.})$$

unde prin $\overline{\text{co}} A$ am notat înfășurătoarea convexă închisă a mulțimii A .

Această teoremă rămâne adevărată pentru vectori k -dimensionali $k \geq 3$, avind aceeași demonstrație cu cea din [4]. Elipsoidul se obține utilizind următoarele două proprietăți:

1. Fie $\xi_i : E \rightarrow R$, $i = 1, k$ variabile aleatoare. Fie vectorul $\xi = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) \in R^k$ (spațiul euclidian k -dimensional) a cărui matrice de covarianță este

$$C = (r_{ij})_{i,j=1,\overline{m}} \quad \text{unde} \quad r_{ij} = M(\xi_i \xi_j) < +\infty$$

Există o transformare unitară $A: R^m \rightarrow R^m$ astfel încît matricea B a vectorului aleator $\eta = A\xi$ să aibă forma diagonală.

Într-adevăr, fie $A = (a_{ij})_{i,j=1,\overline{m}}$ matricea asociată transformării. Atunci $\eta = A\xi = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \\ \vdots \\ \eta_m \end{pmatrix}$, unde $\eta_j = \sum_{k=1}^m a_{jk} \xi_k$

Matricea de covarianță a lui $(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_m)$ va avea elementele

$$\begin{aligned} M(\eta_i, \eta_j) &= M\left[\left(\sum_{k=1}^m a_{ik} \xi_k\right)\left(\sum_{l=1}^m a_{jl} \xi_l\right)\right] = M\left(\sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m a_{ik} a_{jl} \xi_k \xi_l\right) = \\ &= \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m a_{ik} a_{jl} r_{kl} = \sum_{k=1}^m a_{ik} \left(\sum_{l=1}^m a_{jl} r_{kl}\right) \end{aligned}$$

(unde am notat $M(\xi_j \xi_k) = r_{jk}$) care este forma generală a elementelor matricei $B = ACA^t$. Matricea C fiind hermitică, există A unitară, astfel încît B să aibă forma diagonală.

2. Imaginea și preimagea unei mulțimi convexe, printr-o transformare liniară este convexă.

Utilizînd cele două proprietăți, putem considera vectori ale căror componente sînt necorelate.

TEOREMA 2. Fie $\{\xi_1^{(n)}, \xi_2^{(n)}, \dots, \xi_k^{(n)}\}_{n \in N}$ un șir de vectori aleatori k -dimensionali, independenți, identic repartizați, avînd $M(\xi_i^{(n)}) = 0$, $M(\xi_i^{(n)} \xi_j^{(n)}) = 0$ ($i, j = \overline{1, k}$) pentru orice $i \neq j$ și $n \in N$, $D^2(\xi_i^{(1)}) = \sigma_i^2 < +\infty$. Atunci

$$\begin{aligned} \bigcap_{m=1}^{\infty} \overline{co} \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n \xi_1^{(i)}}{\sqrt{2n \ln \ln n}}, \dots, \frac{\sum_{i=1}^n \xi_k^{(i)}}{\sqrt{2n \ln \ln n}}; n \geq m \right\} = \\ = \left\{ x_1, x_2, \dots, x_k : \frac{x_1^2}{\sigma_1^2} + \dots + \frac{x_k^2}{\sigma_k^2} \leq 1 \right\} \end{aligned} \quad (2)$$

Demonstrația urmează pe cea din [4]. Elipsoidul se obține astfel :

$$\text{Fie } (x_1, x_2, \dots, x_k) \mapsto \sum_{i=1}^k a_i x_i = F(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

$D^2 F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) = \sum_{i=1}^k a_i^2 \sigma_i^2$ Înfașurătoarea geometrică a familiei de hiperplane $\sum_{i=1}^k a_i x_i = \sqrt{\sum_{i=1}^k a_i^2 \sigma_i^2}$, depinzînd de parametrii $a_1, a_2, \dots, a_k$, se obține eliminînd acești parametri între relațiile :

$$\sum_{i=1}^k a_i x_i = \sqrt{\sum_{i=1}^k a_i^2 \sigma_i^2} \quad (3)$$

$$x_i = \frac{a_i \sigma_i^2}{\sqrt{\sum_{i=1}^k a_i^2 \sigma_i^2}} \quad i = \overline{1, k} \quad (4)$$

Înlocuind pe x_j din (4) în (3), se obține sistemul omogen :

$$a_1(x_1^2 - \sigma_1^2) + a_2x_1x_2 + \dots + a_nx_1x_n = 0$$

$$a_1x_1x_2 + a_2(x_2^2 - \sigma_2^2) + \dots + a_nx_2x_n = 0$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\dots \dots \dots$$

$$a_1x_1x_n + a_2x_2x_n + \dots + a_n(x_n^2 - \sigma_n^2) = 0$$

Deoarece $(a_1, a_2, \dots, a_n) \neq (0, 0, \dots, 0)$ rezultă că

$$\begin{vmatrix} x_1^2 - \sigma_1^2 & x_1x_2 & \dots & x_1x_n \\ x_1x_2 & x_2^2 - \sigma_2^2 & \dots & x_2x_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_1x_n & x_2x_n & \dots & x_n^2 - \sigma_n^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

Ecuția (5) este echivalentă cu ecuația suprafeței elipsoidului conținut în relația (2).

II. TEOREMA 1'. În ipotezele teoremei 1, dacă $M(\xi_1, \eta_1) = 0$ atunci a.s.

$$\bigcap_{m=1}^{\infty} \overline{co}\{(X_n, Y_n) : n \geq m\} = \left\{ (x, y) : \frac{x^2}{\sigma_1^2} + \frac{y^2}{\sigma_2^2} \leq 1 \right\} \quad (6)$$

TEOREMA 3. Fie $\{\xi_n, \eta_n\}_{n \in N}$ un șir de vectori aleatori independenți, identic repartizați. Dacă

$$\bigcap_{m=1}^{\infty} \overline{co} \left\{ X_n = \frac{\sum_{i=1}^n \xi_i}{\sqrt{2n \ln \ln n}}, \quad Y_n = \frac{\sum_{i=1}^n \eta_i}{\sqrt{2n \ln \ln n}}, \quad n \geq m \right\} = \left\{ (x, y) : \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} \leq 1 \right\} \quad (7)$$

($a, b \in (0, +\infty)$) atunci pentru orice $i \in N$, ξ_i și η_i sînt necorelate și $M(\xi_1) = M(\eta_1) = 0$, $D^2(\xi_1) = a^2$, $D^2(\eta_1) = b^2$ aproape sigur.

Demonstrație. Vom utiliza următorul rezultat al lui Strassen :

„TEOREMA 4. Dacă $\{\xi_n\}_{n \in N}$ este un șir de variabile aleatoare independente, identic repartizate astfel ca $\left\{ \frac{|\xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_n|}{\sqrt{2n \ln \ln n}} \right\}_{n \geq 3}$ să fie mărginit a.s., atunci

$$M(\xi_1^2) < +\infty, \quad M(\xi_1) = 0.$$

Observăm că mulțimea $\left\{\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} \leq 1\right\}$ este intersecția unui șir descendent de mulțimi convexe, închise. Într-adevăr

$$\{(X_n, Y_n) | n \geq m\} \supset \{(X_n, Y_n) | n \geq m+1\} \text{ și deci}$$

$$\overline{co}\{(X_n, Y_n) | n \geq m\} \supset \overline{co}\{(X_n, Y_n) | n \geq m+1\}$$

Notind $C_m = \overline{co}\{(X_n, Y_n) | n \geq m\}$ avem din ipoteză

$$\bigcap_{m=1}^{\infty} C_m = \left\{\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} \leq 1\right\}$$

Afirmăm că pentru orice $\varepsilon > 0$, există un $m_\varepsilon \in N$, astfel încît

$$C_{m_\varepsilon} \subset \left\{\frac{x^2}{(a+\varepsilon)^2} + \frac{y^2}{(b+\varepsilon)^2} \leq 1\right\} \quad (8)$$

Să presupunem că afirmația este falsă. Atunci pentru orice $m \in N$, există $(x_m, y_m) \in C_m - \left\{\frac{x^2}{(a+\varepsilon)^2} + \frac{y^2}{(b+\varepsilon)^2} \leq 1\right\}$

Atunci $(x_m, y_m) \in F_r \left\{\frac{x^2}{(a+\varepsilon)^2} + \frac{y^2}{(b+\varepsilon)^2} \leq 1\right\} \cap C_m$. Deoarece frontiera mulțimii $\left\{\frac{x^2}{(a+\varepsilon)^2} + \frac{y^2}{(b+\varepsilon)^2} \leq 1\right\}$ este compactă și $\bigcap_{m=1}^{\infty} C_m \neq \emptyset$ rezultă că $F_r \left\{\frac{x^2}{(a+\varepsilon)^2} + \frac{y^2}{(b+\varepsilon)^2} \leq 1\right\} \cap \bigcap_{m=1}^{\infty} C_m \neq \emptyset$ adică $F_r \left\{\frac{x^2}{(a+\varepsilon)^2} + \frac{y^2}{(b+\varepsilon)^2} \leq 1\right\} \cap \left\{\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} \leq 1\right\} \neq \emptyset$. Deci relația (8) este adevărată. Șirul $\{C_m\}_{m \in N}$ fiind descendent, rezultă că $C_{m_\varepsilon} \subset \left\{\frac{x^2}{(a+\varepsilon)^2} + \frac{y^2}{(b+\varepsilon)^2} \leq 1\right\}$ pentru orice $m \geq m_\varepsilon$, adică mulțimea

$$\overline{co} \left\{ \left(\frac{\sum_{i=1}^n \xi_i}{\sqrt{2n \ln \ln n}}, \frac{\sum_{i=1}^n \eta_i}{\sqrt{2n \ln \ln n}} \right) | n \geq m_\varepsilon \right\}$$

este mărginită. Din relațiile

$$\{(X_n, Y_n) | n \geq m_\varepsilon\} \subset \{(X_n, Y_n) | n \geq m_\varepsilon\} \subset \overline{co}\{(X_n, Y_n) | n \geq m_\varepsilon\}$$

urmează că $C_m = \{(X_n, Y_n) | n \geq m\}$ sînt mărginite, deci a.s.

$$\left\{ \left| \frac{\xi_1 + \dots + \xi_n}{\sqrt{2n \ln \ln n}} \right| \geq m \right\}, \quad \left\{ \left| \frac{\eta_1 + \eta_2 + \dots + \eta_n}{\sqrt{2n \ln \ln n}} \right| \geq m \right\} \quad m \in N$$

sînt mărginite. Din teorema 3 rezultă că

$$M(\xi_1) = 0, \quad D^2(\xi_1) < +\infty, \quad M(\eta_1) = 0 \quad D^2(\eta_1) < +\infty$$

Notăm $D^2(\xi_1) = \sigma_1^2 < +\infty$, $D^2(\eta_1) = \sigma_2^2 < +\infty$. Atunci după teorema 1, a.s.

$$\bigcap_{m=1}^{\infty} \{(X_n, Y_n) \mid n \geq m\} = \{(x, y) : \sigma_2^2 x^2 + \sigma_1^2 y^2 - 2rxy - \sigma_1^2 \sigma_2^2 \leq 1\} \quad (9)$$

dar din ipoteza teoremei 3, a.s.

$$\bigcap_{m=1}^{\infty} \{(X_n, Y_n) \mid n \geq m\} = \left\{ (x, y) : \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} \leq 1 \right\} \quad (10)$$

Elipsele din (9) și (10) trebuie să coincidă, deci a.s.

$$r = M(\xi_1 \eta_1) = 0, \quad M(\xi_1) = 0, \quad D^2(\xi_1) = \sigma_1^2 = a^2, \quad M(\eta_1) = 0 \\ D^2(\eta_1) = \sigma_2^2 = b^2$$

BIBLIOGRAFIE

1. Ciucu G. Craiu V. Inferență statistică, București, 1974.
2. Cuculescu I. Curs de teoria probabilităților, București, 1976.
3. Iosifescu M., Mihoc Gh., ș.a. Teoria probabilităților și statistica matematică, București, 1966.
4. Budianu Gh. Studii și cercetări matematice, nr. 5, tom 28, 1976, pag. 515—519.
5. Petrov V. V. : Summi nezavisimih sluciainih velicin. Moskva, 1972.
6. Strassen V. (1966) : A converse to the law of the iterated logarithm. Z. Wahrscheinlichkeitstheorie und Verw Gebiete 4, 256—258.
7. Ioffe A. D., Tihomirov V. M. : Teoriia ekstremalnih zadaci, Moskva, 1974.
8. Efimov, N. V., Rosendorf E. R. : Lineinaia alghebra i mnogomernaia gheometriia, Moskva 1974.

Sur la loi du logarithme itéré pour des sommes de vecteurs aléatoires

On démontre que si $\{\xi_n, \eta_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ est une suite de vecteurs aléatoires indépendants, identiquement distribués ayant

$$\bigcap_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n \xi_i}{\sqrt{2n \ln \ln n}}, \quad \frac{\sum_{i=1}^n \eta_i}{\sqrt{2n \ln \ln n}}, \quad n \geq m \right\} = \left\{ (x, y) : \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} \leq 1 \right\}$$

alors $M(\xi_1) = M(\eta_1) = M(\xi_1 \eta_1) = 0$ et $D^2(\xi_1) = a^2 D^2(\xi_1) = b^2$.a.s.

FIZICĂ

C.Z.: 621.382.3:541.135.6

UTILIZAREA CRISTALELOR LICHIDE ÎN TESTAREA UNOR TRANZISTOARE DE PUTERE

* CORNELIA MOȚOC, E. SOFRON, IULIANA CUCULESCU, MARIA HONCIUC,
R. IORGULESCU, P. POPOVICI, D. A. PETRESCU

Lucrarea prezintă o tehnică nedistructivă de investigare a tranzistoarelor bipolare (tranzistoare de putere de tip 2N-3055), utilizând straturi subțiri de cristale lichide nematice și colesterice depuse pe suprafața structurilor neîncapsulate. Se arată că această tehnică permite caracterizarea electrică și termică a oricărei structuri fizice de tranzistor bipolar, realizată într-o configurație discretă sau integrată, prin vizualizarea comportării sale statice și dinamice atât în regiunile de sarcină spațială, cit și în zonele cu neomogenități structurale ale metalizărilor de emitor și de bază.

Introducere

Tehnica de testare nedistructivă cu cristale lichide, aplicată structurilor de tranzistoare de putere, se bazează pe modificarea proprietăților optice și electrooptice ale substanțelor mezomorfe de către diverși factori printre care menționăm :

— Stresul termic al tranzistorului aflat în diferite regimuri de funcționare. Acesta induce modificări de culoare la cristalele lichide colesterice (CLC) și de birefrință la cristalele lichide nematice (CLN) în jurul unor temperaturi de tranziție caracteristice.

— Starea de prelucrare mecanică a suprafeței suportului și tehnica de realizare a metalizărilor. Aceasta poate conduce la obținerea unei ordonări moleculare specifice pentru CLN și în consecință a unei birefrințe tipice suportului folosit.

— Câmpul electric intern de la suprafața regiunilor de sarcină spațială a joncțiunilor unui tranzistor. El poate induce o orientare caracteristică a moleculelor de CLN sau CLC, respectiv o modificare de birefrință ; la CLC se poate induce chiar tranziția de fază colesteric-nematic

— Starea de conducție și de polarizare electrică a fiecărei regiuni semnificative de la suprafața unei structuri de tranzistor. În anumite condiții pot fi induse fenomene de turbulență electrohidrodinamică asociate cu cele de împrăștiere dinamică a luminii atât la CLN și la CLC.

În literatură sint semnalate diferite tehnici de testare nedistructivă a dispozitivelor semiconductoare cu cristale lichide bazate pe modificările

Manuscris predat redacției la data de 3 ianuarie 1979

* Prof. dr. Catedra de Fizică ; Șef lucrări dr. ing. Catedra Electronică : Șef lucrări dr. ; Șef lucrări dr. Catedra de Fizică ; student ; Ing. ; Ing. IPRS Băneasa.

de culoare și de opacitate induse de cîmpurile termice și electrice [1], [2], [3], [4]. În laboratoarele RCA s-a pus la punct o tehnică similară de testare cu cristale lichide nematice pentru circuite integrate MOS [5].

Recent, într-o lucrare anterioară [6] am prezentat un studiu referitor la unele proprietăți care au loc la interfața semiconductor-cristal lichid. Lucrarea a relevat importanța gradului de prelucrare al suportului semiconductor în vederea conferirii unor proprietăți de orientare a cristallului lichid.

Studiul prezent are ca scop extinderea acestei metode la structuri semiconductoare mai complexe, cum ar fi tranzistoarele de putere 2N-3055 elaborate de IPRS — Băneasa.

1. Rezultate experimentale și discuții

1.1. Metodă de caracterizare a unor structuri de tranzistoare de putere cu cristale lichide nematice.

Metoda a fost aplicată tranzistoarelor de putere 2N-3055 cu două tipuri de structuri, avînd configurații geometrice diferite. Substanța nematice folosită a fost o mixtură de MBBA și EBBA avînd intervalul de mezofază cuprins între 15° și 50°C .

Structurile au fost plasate pe ambaze prevăzute cu terminale exterioare de la contactele de bază și de emitor, iar apoi poziționate separat într-un soclu, care a permis polarizarea electrică facilă de la două surse de tensiune în conexiunea cu emitorul comun. Soclul, cu fiecare structură de tranzistor folosită, a fost plasat pe masa de lucru a unui microscop metalografic iar examinarea s-a făcut în lumină polarizată.

Circuitul electric de polarizare a permis obținerea tuturor regimurilor de lucru posibile, prin stabilirea unor puncte statice de funcționare (I_C , U_{CE}) corespunzătoare de la cele două surse de tensiune folosite.

Menționăm că structurile de tranzistoare examinate nu au fost montate pe nici un fel de radiator suplimentar.

Suprafața fiecăreia dintre structurile examinate a fost acoperită cu mixtura nematice indicată mai sus, avînd o grosime de aproximativ $25\mu\text{m}$.

Metoda de testare aplicată se bazează pe variațiile de birefrință ale cristallului lichid nematic, ca urmare a structurii suportului și a cîmpurilor electrice locale existente la suprafața joncțiunilor tranzistorului.

În Fig. 1 se prezintă suprafața tranzistorului 2N-3055 acoperită cu un strat de CLN, așa cum apare în lumină polarizată, cînd acesta este polarizat într-un regim de blocare ($I_C = 0$, $U_{CE} = 45\text{ V}$). Se remarcă neomogenități de birefrință ca urmare a diferitelor morfologii ale supor-



Fig. 1. — Suprafața unei structuri de tranzistor 2N-3055, polarizat în regim de blocare ($I_C = 0$, $U_{CE} = 45\text{ V}$), acoperită cu un strat birefringent de CLN avînd grosimea de $\sim 25\mu\text{m}$

tului, în regiunile epitaxiale cu structură dendritică cristalul lichid prezentând birefrința maximă.*

De asemenea apar neuniformități de iluminare (variații de birefrință) în regiunea contactului de emitor, la marginea metalizării de bază și de emitor.

Aplicind un potențial pozitiv de circa 1V pe baza tranzistorului curentul de colector crește la ~ 1 A și tensiunea colector-emitor scade până aproape de valoarea de saturație (tensiunea sursei de alimentare din colector fiind $E_c = 45$ V iar rezistența de sarcină $R_c = 25$ ohmi). În acest regim de funcționare, structura tranzistorului s-a încălzit suficient de mult ($\sim 50^\circ\text{C}$) pentru ca mixtura de CLN să treacă în fază izotropă, începînd cu marginea joncțiunii colector-bază și progresînd înspre contactul de emitor, după un front izoterm cu contur aproximativ circular avînd centrul în zona centrală a emitorului. Ca urmare a acestui fapt, în vecinătatea temperaturii de tranziție nematic-lichid izotrop, mixtura își micșorează birefrința pînă la anularea ei totală (Fig. 2). Reducînd la minim tensiunea sursei de alimentare din colector, curentul prin tranzistor scade pînă aproape de zero și structura respectivă începe să se răcească treptat. În felul acesta se obține un nou regim de funcționare a tranzistorului, la tensiuni și curenți mici, care permite trecerea mixturii din fază izotropă în fază nematică. Astfel, frontul izoterm înaintază de la contactul emitorului înspre exteriorul structurii (Fig. 3).



Fig. 2. — Suprafața aceleiași structuri de tranzistor 2N-3055 (Fig. 1), polarizat în regim normal de conducție ($I_C = 1$ A, $U_{CE} = 20$ V), văzută la o temperatură apropiată de cea de tranziție a mixturii nematice în fază izotropă ($\sim 50^\circ\text{C}$)



Fig. 3. — Suprafața aceleiași structuri de tranzistor 2N-3055 (Fig. 1), polarizat în regim de tensiuni și curenți mici ($I_C = 0,1$ A, $U_{CE} = 2$ V), văzută la rădirea suprafeței din Fig. 2 în care caz mixtura revine în fază nematică.

Aspecte similare au fost observate și într-o altă structură de tranzistor 2N-3055, nepolarizată electric din exterior (Fig. 4). Birefrința mixturii nematice este neuniformă în regiunile cu defectele provenite

* În absența oricărei tensiuni exterioare apare puternic iluminată regiunea corespunzătoare marginilor joncțiunii tranzistorului, cum ar fi joncțiunea bază-emitor, ca urmare a existenței unor cimpuri locale interne, care produc fenomenul de împrăștiere dinamică a luminii.

Aceste fluctuații în intensitatea luminoasă sînt vizibile direct prin mărituri relativ suficiente (X 200).

din tehnologia de fabricație folosită. Polarizînd această structură de tranzistor într-o regiune normală de funcționare ($I_C = 0,5$ A, $U_{CE} = 50$ V), zona de la suprafață corespunzătoare joncțiunii bază-emitor prezintă o conducție specifică, care induce turbulență electrohidrodinamică și birefringența stratului de CLN se micșorează (regiunea se întuneacă). Acest aspect este prezentat în Fig. 5.



Fig. 4. — Suprafața altei structuri de tranzistor 2N-3055, nepolarizat electric din exterior, acoperită la fel (Fig. 3) cu un strat birefringent de CLN



Fig. 5. — Suprafața structurii de tranzistor 2N-3055 (Fig. 4), polarizat în regim normal de conducție ($I_C = 0,5$ A, $U_{CE} = 32,5$ V), văzută ca urmare a modificării imaginii stratului de CLN în noul regim de lucru considerat față de cel prezentat în Fig. 4

1.2. Metodă de caracterizare a unor structuri de tranzistoare de putere cu cristale lichide colesterice.

Folosind aceeași tehnică de observație în lumină polarizată și același circuit electric de polarizare a tranzistorului de putere 2N-3055, ca cea descrisă în paragraful 2.1, s-a aplicat un strat de cristal lichid colesteric (anizoot de colesteril cu domeniul de mezomorfism cuprins între 120—216°C) pe structura investigată.

Cristalului lichid colesteric îi este caracteristică proprietatea de a se colora diferit în funcție de temperatură. Această proprietate face posibilă trasarea unor hărți termice ale tranzistorului, care în regim de funcționare normală prezintă regiuni cu temperaturi diferite, la aceeași putere disipată pe colector.

Practic, regimul de încălzire sau de răcire al tranzistorului de putere poate fi urmărit și în condițiile trecerii cristalului lichid din faza colesterică în faza izotropă și invers.

În Fig. 6 se prezintă aspecte ale birefringenței stratului de CLC care acoperă suprafața tranzistorului cu puterea disipată pe colector de ~ 50 W. Se constată că există zone cu grade de iluminare diferite (fapt care corespunde unor nuanțe de culori diferite, adică temperaturi diferite). Există și zone complet întunecate, care apar izolate pe suprafața structurii, altminteri luminate omogen; acestea reprezintă defecte structurale, care s-au obținut fie în timpul fazei tehnologice de metalizare a bazei și emitorului, fie în alte faze tehnologice anterioare de difuzie a emitorului și

colectorului cu impurități distribuite neuniform în volum și la suprafața semiconductorului.

Reducînd puterea disipată a tranzistorului la valori de ordinul 2—5 W, structura tranzistorului se răcește treptat începînd de la marginile interioare ale metalizării de bază și de la marginea exterioară a metalizării de emitor.



Fig. 6. — Suprafața structurii de tranzistor 2N-3055 (aceeași ca cea din Fig. 1), avînd o putere disipată pe colector de ~ 50 W, acoperită cu un strat birefringent de CLC ($\sim 25 \mu\text{m}$)



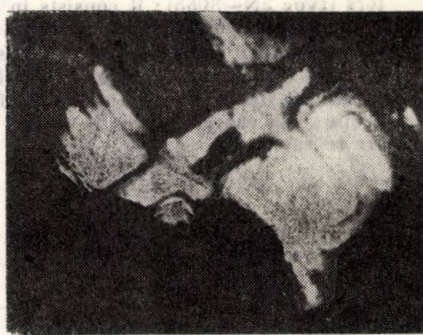
Fig. 7. — Suprafața structurii de tranzistor 2N-3055 (aceeași ca cea din fig. 6 sau fig. 1), avînd o putere disipată de ~ 5 W pe colector, văzută la răcirea suprafeței din Fig. 6

Evidențierea regimului termic de răcire se poate observa cu ajutorul zonelor luminoase de CLC care apar pe măsură ce suportul lor se răcește în mod corespunzător (Fig. 7).

Aspecte similare sînt prezentate și pe altă structură de tranzistor 2N-30655 (Fig. 8a și Fig. 8b); se observă zone și puncte întunecate în timpul unui regim termic de încălzire treptată, care se extind spre contactul de emitor pe măsură ce puterea disipată crește de la ~ 20 W (Fig. 8a) la ~ 50 W (Fig. 8b). Prezența defectelor induse de tehnologia de fabricație, în structurile examinate, poate fi confirmată și prin faptul că fenomenul de ambalare termică a tranzistorului apare chiar la puteri disipate relativ mici.



a



b

Fig. 8. — Suprafața altei structuri de tranzistor 2N-3055 (aceeași ca cea din fig. 4 și 5) acoperită tot cu CLC: a) puterea disipată pe colector este de ~ 20 W; b) puterea disipată pe colector este de ~ 50 W, văzută la încălzirea treptată a dispozitivului.

Concluzii

Ambele metode prezentate, în vederea caracterizării electrice și termice a regimurilor de funcționare pentru tranzistoarele de putere 2N-3055, ne oferă o rezoluție spațială foarte bună atât pentru efectele cauzate de variațiile de temperatură cât și pentru efectele induse de polarizarea electrică și de prelucrarea mecanică a suportului acoperit cu CLN sau CLC.

Metodele pot fi extinse în vederea studiului altor tipuri de tranzistoare precum și a unor structuri de circuite integrate, avînd la bază aceleași principii de lucru.

Metodele de caracterizare descrise în această lucrare au un caracter nedistructiv și s-au dovedit a fi extrem de flexibile și de eficiente din punct de vedere economic. Ele pot fi ușor extinse chiar și la studiul calității plachetelor semiconductoare obținute după diferite faze tehnologice.

Se poate preconiza posibilitatea optimizării unor procese tehnologice de fabricație, în vederea reducerii la minim a numărului de structuri rebutate dintr-un anumit lot de dispozitive.

BIBLIOGRAFIE

1. Keen M. J., Electron. Lett., vol. 7, pg. 432, 1971.
2. Thiessen K., Tuyen L., Phys. Status. Solidi., (c), vol. 13, pg. 73, 1972.
3. Klose K., Muller G., Thiessen L.K., Phys. Status. Solidi., (a), pg. 97, 1973.
4. Garbarino L. P., Sandison D. R., J. Electrochem. Soc., vol. 120, pg. 834, 1973.
5. Channin J. D., IEEE Trans. on Electron Devices, pg. 650, 1974.
6. Sofron E., Motoc C., Honciuc M., Cuculescu I., Bociu I., Eulctinul IFB, seria Chimie-Metalurgie, nr. 3, pg. 17, 1977.

The Liquid Crystals Used for Investigation of Transistor

In this paper a non-destructive technique is developed for bipolar transistors (type 2N-3055); it consists in using thin films of nematic and cholesteric liquid crystals on the surfaces of uncapsulated structures and following texture changes under polarized light. It is shown that this technique enables the electric and thermal characterization of the physical structures of bipolar transistors exhibiting discrete or integrated configuration. The static or dynamic behaviour in the space charge regions as well as the structural metallization inhomogenities are revealed.

C.Z: 537.228.5

CALCULUL CORECȚIEI DE ORDINUL DOI LA ENERGIE ÎN CADRUL EFECTULUI STARK

I. PETRE, C. CIOACA

Este cunoscut că starea $n = 2$ a atomului de hidrogen este tetradegenerată.

Dacă un asemenea atom este introdus într-un câmp electric ($\vec{E} \parallel Oz$), folosind metoda perturbațiilor în aproximația de ordinul întâi, se poate arăta că degenerarea dispare parțial. Nivelele energetice corespunzătoare numărului cuantic magnetic $m = \pm 1$ rămân degenerate, iar celelalte două nivele se scindează, despicația fiind proporțională cu intensitatea câmpului electric [1] ($\pm 3ea_0E$).

Pentru corecția de ordinul doi a energiei, determinantul secular se poate scrie [2]:

$$\left| \sum_{p \neq n} \sum_r \frac{H_{np,jr}^{(1)} \cdot H_{pn,rk}^{(1)}}{E_n^0 - E_p^0} - E_n^{(2)} \cdot \delta_{jk} \right| = 0 \quad (1)$$

unde $n = 2$, $p = 1, 3$. reprezintă degenerarea stării p : $j, k = 1, 2, 3, 4$, iar

$$H_{np,jr}^{(1)} = \int \psi_{nj}^{0*} \hat{H}^{(1)} \psi_{pr}^0 dv \quad (2)$$

Calculând elementele matriciale (2) și substituindu-le în (1), obținem pentru nivelele energetice următoarele corecții:

$$E_{2,1}^{(2)} = \frac{2^{21} \cdot 3^6}{5^{13}} \cdot \left(\frac{3ea_0 E}{E_2^0} \right)^2 \cdot E_2^0 \sim [H_{23,12}^{(1)}]^2 \quad (3)$$

$$E_{2,2}^{(2)} = \left(-\frac{2^{15}}{3^{13}} + \frac{2^{17} \cdot 3^5}{5^{13}} \right) \cdot \left(\frac{3ea_0 E}{E_2^0} \right) \cdot E_2^0 \sim \left\{ \begin{array}{l} [H_{21}^{(1)},_{21}]^2 \\ [H_{23,21}^{(1)}]_2 \end{array} \right\} \quad (4)$$

$$E_{2,3}^{(2)} = \frac{2^{26} \cdot 3^8}{5^{15}} \cdot \left(\frac{3ea_0 E}{E_2^0} \right) \cdot E_2^0 \sim [H_{23,36}^{(1)}]^2 \quad (5)$$

Pentru a ușura interpretarea fizică a rezultatelor obținute, am pus în evidență în aceste relații, prin semnul de proporționalitate, elementele de matrice care contribuie la nivelele energetice. Astfel

$$E_{2,1}^{(2)} \sim \int \psi_{2,0,0}^{0*} (e \cdot E r \cos \theta) \psi_{3,1,0}^0 dv$$

$$\dots \dots \dots$$

$$E_{2,3}^{(2)} \sim \int \psi_{2,1,1}^{0*} (e \cdot E r \cos \theta) \psi_{3,2,1}^0 dv$$

Prin analogie cu interpretarea corecțiilor de ordinul întâi rezultă: $E_{2,1}^{(2)}$ va contribui la nivelul energetic $E_2^0 + 3ea_0 E_{2,3}^{(2)}$, se va adăuga la $E_2^0 - 3ea_0 E$ și în sfârșit, $E_{2,2}^{(2)}$ se va însuma la nivelul E_2^0 .

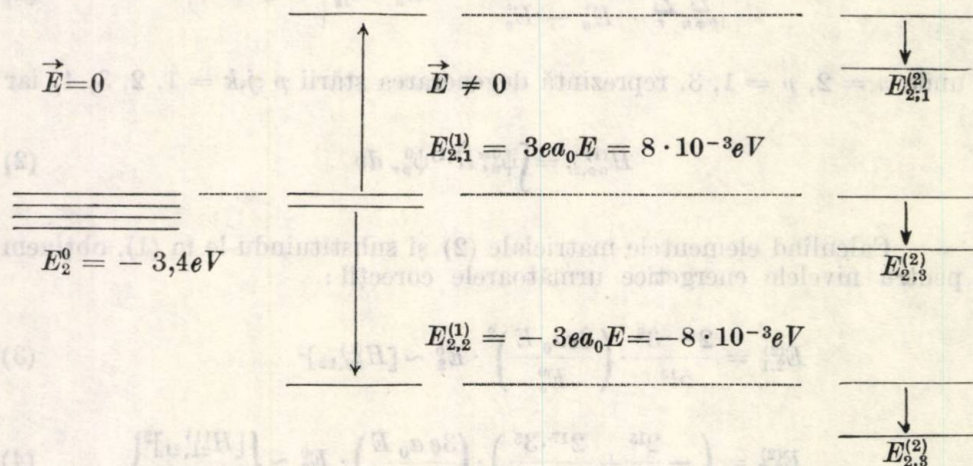
Dacă pentru intensitatea cîmpului electric se ia valoarea $E = 5 \cdot 10^7$ V/m, după calcule elementare ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C, $a_0 = 0,53 \cdot 10^{-10}$ m, $E_2^0 = -3,4$ eV) se obțin valorile

$$E_{2,1}^{(2)} = 7 \cdot 10^{-6} \cdot E_2^0 \quad (6)$$

$$E_{2,2}^{(2)} = 0,03 \cdot 10^{-6} \cdot E_2^0 \quad (7)$$

$$E_{2,3}^{(2)} = 80 \cdot 10^{-6} \cdot E_2^0 \quad (8)$$

Aceste rezultate ne permit să alcătuim diagrama nivelelor energetice



Prin urmare, degenerarea pentru $m = \pm 1$ dispăre. Această nouă valoare a energiei (8) nu poate fi confundată cu corecția relativistă sau ale interacției spin-orbită, care sînt egale cu

$$\Delta E_{rel} = 7,8 \cdot 10^{-6} E_2^0$$

$$\Delta E_{spin-orbita} = 4,4 \cdot 10^{-6} E_2^0$$

Concluzia care se impune este următoarea: folosind corecția de ordinul doi dată de metoda perturbațiilor pentru stări staționare degenerare, în aproximația dipol, *degenerarea nivelelor energetice* pentru atomul de hidrogen ($n = 2$) aflat într-un câmp electric *se ridică în totalitate*.

BIBLIOGRAFIE

1. A. A. Socolov, *Kvantovaia Mehanika* Izd. Nauka, 1970
2. G. Zepp, *Mécanique Quantique*, Librairie Vuibert, 1975
3. H. Eyring, *Quantum Chemistry*, New York, 1944

Calcul de la correction du deuxième ordre dans le cadre de l'effet Stark de l'énergie

Il est connu que l'état $n = 2$ de l'atome de hydrogène est quatre fois dégénéré. Si un pareil atome est introduit dans un champ électrique, en utilisant la méthode des perturbations dans l'approximation du premier ordre on peut montrer que la dégénérescence disparaît partiellement. Les niveaux énergétiques qui correspondent au nombre quantique magnétique $m = \pm 1$ restent dégénérés, tandis que les autres deux niveaux scinderont, le scindement étant proportionnel à l'intensité du champ électrique.

C.Z. 541.:536.24

DETERMINAREA COEFICIENTILOR SORET ȘI A CĂLDURILOR MOLARE DE TRANSFER A UNOR SOLUȚII APOASE DE LICI

FLORICA BĂRBULESCU, ELENA CONSTANTINESCU, HILDEGARD DENGEL *

Utilizând metoda potențimetrică s-au determinat coeficienții Soret și căldurile molare de transfer la soluții apoase de clorură de litiu la șase concentrații diferite, cuprinse între 0,01—1,00 molal. S-a pus în evidență dependența de concentrație a valorilor coeficienților Soret și a căldurilor molare de transfer.

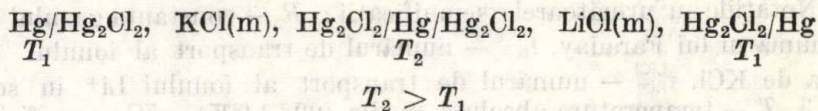
În tratarea fenomenului de termodifuzie un rol important îl joacă coeficientul Soret.

Coeficientul Soret este definit ca o variație fracționară a concentrației pentru o diferență de temperatură egală cu un grad, când sistemul este în stare staționară. Calcularea sau măsurarea coeficientului Soret se reduce în principiu la măsurarea directă sau indirectă a gradientului de concentrație.

Pentru determinarea coeficienților Soret s-au aplicat metoda conductometrică [1, 2, 3], optică [4, 5, 6], electrotermomodifuziunii [7, 8], potențimetrică [9, 10, 11, 12, 13, 14] și altele. Dintre numeroasele metode experimentale întrebuintate în studiul efectului Soret, se observă că cea potențimetrică ocupă primul loc. Acest lucru se explică prin faptul că ea prezintă unele avantaje față de celelalte metode amintite și anume: precizie, reproductibilitate, posibilități de cuplare a unor celule pentru a elimina mărimi a căror determinare este dificilă și existența unei teorii fenomenologice foarte bine pusă la punct, pentru astfel de sisteme.

În lucrarea de față s-a aplicat metoda termocelulei duble imaginată de T. Ikeda și colaboratorii [12, 14, 15], căreia i s-au adus modificări referitoare la forma celulei și la sistemul de termostatare.

Termocelula dublă luată în studiu a fost de tipul:



De fapt, lanțul electrochimic al termopilei este format prin unirea a două termoelemente simple cu electrozii identici de calomel. Prima celulă conține soluția etalon de KCl cu coeficient Soret cunoscut și cealaltă

Manuscris predat redacției la data de 16 decembrie 1978.

* Prof. dr. docent; Conf. dr. Catedra de Chimie fizică și tehnologie electrochimică
Asistentă Universitatea Galați.

soluția de studiat. Electrozii extremi sînt la temperatura T_1 și electrozii mediani la T_2 . Molalitățile celor două soluții de electroliți sînt identice

Experimental se determină tensiunea termoelectromotoare inițială (T.T.E.M.) notată cu E_0 la un gradient de temperatură ΔT .

Se calculează cu ajutorul acestor mărimi puterea termoelectrică inițială ε_0 conform relației :

$$\varepsilon_0 = \frac{E_0}{\Delta T} \quad (1)$$

În soluții diluate, cînd sînt satisfăcute condițiile de egalitate ale căldurilor și entropiilor ionice de transfer

$$Q_{\text{Cl}^-}^{*\text{KCl}} = Q_{\text{Cl}^-}^{*\text{LiCl}} \text{ și } S_{\text{Cl}^-}^{*\text{KCl}} = S_{\text{Cl}^-}^{*\text{LiCl}},$$

T. Ikeda [15] deduce următoarea expresie pentru puterea termoelectrică inițială ε_0 :

$$F \varepsilon_0 = 2RT (t_{\text{K}^+}^{\text{KCl}} \sigma^{\text{KCl}} \cdot B^{\text{KCl}} - t_{\text{Li}^+}^{\text{LiCl}} \cdot \sigma^{\text{LiCl}} B^{\text{LiCl}}) \quad (2)$$

în care :

$$\sigma^{\text{KCl}} = -(Q_{\text{K}^+}^{*\text{KCl}} + Q_{\text{Cl}^-}^{*\text{KCl}})/2 RT^2 B^{\text{KCl}} \quad (3)$$

$$\sigma^{\text{LiCl}} = -(Q_{\text{Li}^+}^{*\text{LiCl}} + Q_{\text{Cl}^-}^{*\text{LiCl}})/2 RT^2 B^{\text{LiCl}} \quad (4)$$

$$B^{\text{KCl}} = (1 + d \ln \gamma_{\pm}^{\text{KCl}}/d \ln m)_{PT} \quad (5)$$

$$B^{\text{LiCl}} = (1 + d \ln \gamma_{\pm}^{\text{LiCl}}/d \ln m)_{PT} \quad (6)$$

Din aceste ecuații se poate explicita coeficientul Soret σ și căldura molară de transfer Q^* a sării analizate :

$$\sigma^{\text{LiCl}} = - \frac{2RT t_{\text{K}^+}^{\text{KCl}} \cdot \sigma^{\text{KCl}} B^{\text{KCl}} - F \varepsilon_0}{2RT t_{\text{Li}^+}^{\text{LiCl}} B^{\text{LiCl}}} \quad (7)$$

$$- Q^{\text{LiCl}} = v RT^2 B^{\text{LiCl}} \cdot \sigma^{\text{LiCl}} \quad (8)$$

Notațiile au următoarele semnificații : R — constanta gazului ideal, F — numărul lui Faraday, $t_{\text{K}^+}^{\text{KCl}}$ — numărul de transport al ionului K^+ în soluția de KCl, $t_{\text{Li}^+}^{\text{LiCl}}$ — numărul de transport al ionului Li^+ în soluția de LiCl, T — temperatura absolută medie (298,14°K), σ^{KCl} — coeficientul Soret al soluției de KCl, σ^{LiCl} — coeficientul Soret al soluției de LiCl termenii B arată dependența coeficientului mediu de activitate $\gamma_{\pm}$ de molalitate m pentru soluțiile de KCl și LiCl, v — numărul de ioni în care disociază o moleculă de electrolit, $Q_{\text{K}^+}^{*\text{KCl}}$ și $Q_{\text{Cl}^-}^{*\text{KCl}}$ reprezintă căldurile ionice de transter pentru ionul K^+ și Cl^- în soluția de KCl, și $Q_{\text{Li}^+}^{*\text{LiCl}}$ și $Q_{\text{Cl}^-}^{*\text{LiCl}}$ au aceleași semnificații pentru ionul Li^+ și Cl^- în soluția de LiCl.

Partea experimentală

Cellula de lucru a fost confecționată din sticlă rasoterm și este redată în figura 1. Sărurile folosite la prepararea electrozilor și a soluțiilor au fost de puritate mare (Merck p.a. și Sörensen p.a.), iar mercurul s-a distilat în vid. Soluțiile s-au preparat cu apă tridistilată. Măsurătorile T.T.E.M

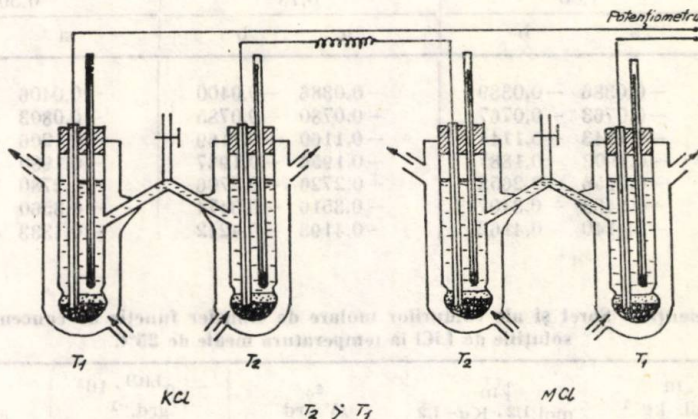


Fig. 1

inițială (E_0) s-au făcut cu ajutorul unei punți Feussner, care permite aprecierea a $1 \cdot 10^{-6}$ V, folosind drept element de zero un galvanometru de sensibilitate 10^{-10} A/mm. Temperaturile s-au măsurat cu termometre de zecime de grad. Termostatarea s-a asigurat cu trei ultratermostate Höppler.

Rezultate și discuții

Au fost studiate termopile duble pentru concentrații cuprinse între $1 \cdot 10^{-2} - 1$ mol. kg^{-1} LiCl, la șapte valori ale lui ΔT .

Datele experimentale obținute sînt redată în tabelul 1. Ele au fost corectate cu potențialul de asimetrie.

Toate valorile T.T.E.M. inițiale (E_0) obținute pentru termocelule duble cu LiCl sînt negative, conform convenției de semn introdusă, care stipulează semnul plus la T.T.E.M., cînd electrodul din partea mai rece a lui LiCl este pozitiv, față de electrodul din partea mai rece a lui KCl (care este considerată substanță de referință).

Analizîndu-se datele înscrise în tabelul 1 se constată o concordanță bună între valorile T.T.E.M. inițiale (E_0) obținute experimental (coloanele a), și cele calculate cu ajutorul ecuației drepte (coloanele b).

Plecînd de la valorile liniarizate ale lui E_0 și datele experimentale ale lui ΔT , s-au evaluat cu relațiile (1), (7) și (8) puterea termoelectrică inițială (ε_0), coeficientul Soret (σ) și căldura molară de transfer (Q^*) pentru soluțiile apoase de LiCl, valori ce sînt înscrise în tabelul 2. Diferitele mărimi necesare calculului cit și datele pentru sarea de referință s-au luat din literatură [12, 16] și sînt prezentate în tabelul 3.

Valori ale T.T.E.M. $\times 10^3$

a. Valori exprimate prin media

b. Valori calculate după

$\Delta T^\circ C$	Concentrația					
	1,00		0,75		0,50	
	a	b	a	b	a	b
1	-0,0386	-0,0389	-0,0386	-0,0400	-0,0406	-0,0412
2	-0,0763	-0,0767	-0,0780	-0,0785	-0,0803	-0,0805
3	-0,1143	-0,1144	-0,1160	-0,1169	-0,1206	-0,1198
4	-0,1903	-0,1887	-0,1956	-0,1937	-0,1980	-0,1984
7	-0,2656	-0,2653	-0,2726	-0,2706	-0,2780	-0,2770
9	-0,3433	-0,3407	-0,3516	-0,3474	-0,3560	-0,3555
10	-0,4140	-0,4162	-0,4193	-0,4242	-0,4333	-0,4341

Tabelul 2

Valorile coeficienților Soret și ale căldurilor molare de transfer funcție de concentrație pentru soluțiile de LiCl la temperatura medie de $25^\circ C$

Nr crt.	m mol. kg^{-1}	$\sqrt{m}$ mol. $1/2 \cdot Kg^{-1/2}$	ϵ_0 $\mu V/grad$	$-\sigma^{LiCl} \cdot 10^3$ grad. $^{-1}$	Q^{*LiCl} cal. mol. $^{-1}$
1	0,01	0,1000	-52,94	-2,425	-830,048
2	0,05	0,2236	-49,17	-2,308	-772,06
3	0,10	0,3162	-44,17	-2,025	-668,098
4	0,50	0,7071	-39,94	-1,434	-506,544
5	0,75	0,8660	-38,94	-1,239	-463,266
6	1,00	1,0000	-38,10	-0,967	-381,546

Obs. ϵ_0 s-a calculat cu ajutorul valorilor obținute din ecuația dreptei

Tabelul 3

m mol. kg^{-1}	$t_{K^+}^{KCl}$	B^{KCl}	$-\sigma^{KCl} \cdot 10^3$ grad. $^{-1}$	$t_{Li^+}^{LiCl}$	B^{LiCl}
0,01	0,4902	0,930	0,56	0,3298	0,699
0,05	0,4899	0,913	0,57	0,3211	0,947
0,10	0,4898	0,901	0,59	0,3168	0,934
0,50	0,4888	0,892	0,79	0,3020	1,000
0,75	0,4885	0,912	0,83	0,2965	1,058
1,00	0,4882	0,931	0,94	0,2910	1,117

Valorile obținute pentru coeficienții Soret și căldurile molare de transfer la soluțiile 0,5 și 1 molale sînt în concordanță mulțumitoare cu cele obținute de alți autori [15], după cum reiese din tabelul nr. 4.

Analizîndu-se rezultatele din tabelul 2 se observă o scădere atît a coeficientului Soret cît și a căldurii molare de transfer, luate în valoare absolută, cu creșterea concentrației soluției. Dependențe similare s-au obținut și de către alți autori, [pentru 1] soluții de electroliți uni-univalenți cît și polivalenți, la concentrații mici.

Tabelul 1

inițiale exprimate în volți

aritmetică a 3 determinări
ecuația dreptei

în mol. kg ⁻¹					
0,10		0,05		0,01	
a	b	a	b	a	b
-0,0450	-0,0456	-0,0496	-0,0509	-0,0526	-0,0499
-0,0873	-0,0891	-0,0976	-0,0992	-0,1063	-0,1044
-0,1340	-0,1325	-0,1506	-0,1475	-0,1570	-0,1589
-0,2226	-0,2194	-0,2436	-0,2441	-0,2726	-0,2679
-0,3053	-0,3062	-0,3450	-0,3407	-0,3636	-0,3769
-0,3913	-0,3931	-0,4320	-0,4372	-0,4850	-0,4859
-0,4806	-0,4799	-0,5350	-0,5338	-0,6020	-0,5949

Tabelul 4

m mol. kg ⁻¹	$-\sigma_{\text{LiCl}} \cdot 10^3$ grad ⁻¹		Q^*_{LiCl} cal. mol ⁻¹	
	a	b	a	b
0,50	-1,434	-1,36	-506,5	-480,0
1,00	-0,967	-0,97	-381,5	-382,0

a — valorile noastre

b — valori din literatură

În figurile 2 și 3 s-a redat dependența coeficientului Soret (σ_{LiCl}) și a căldurii molare de transfer (Q^*_{LiCl}), de radicalul molalității soluțiilor. Analizând figura 2 se observă o variație liniară a coeficientului Soret cu radicalul molalității soluțiilor, fapt ilustrat și de alți cercetători [1,8], care au determinat coeficienții Soret prin metoda optică și metoda electrotermo-difuziunii.

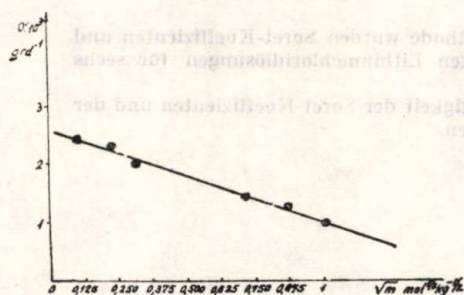


Fig. 2

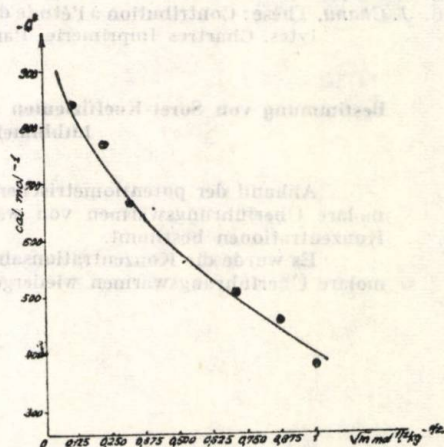


Fig. 3

Avînd în vedere legătura care există între coeficientul Soret și căldura molară de transfer, aceasta din urmă ar trebui să prezinte tot o variație liniară cu radicalul molalității soluțiilor, în concordanță cu cele două teorii emise de Agar [18], respectiv Helfand și Kirkwood [19].

În cazul soluțiilor apoase de clorură de litiu abaterea de la linearitate se poate explica pe baza interacțiunilor ion-solvent mai importante în cazul ionului de Li^+ [20].

În concluzie, metoda relativă de evaluare a coeficienților Soret, aplicată în lucrarea de față, este accesibilă și mult mai simplă decît metodele directe, care necesită cunoașterea unor mărimi, a căror determinare este dificilă.

BIBLIOGRAFIE

1. P.N. Snowdon și J.C.R. Turner, Trans. Faraday Soc., 56, 1409 (1960).
2. B.D. Butler și J.C.R. Turner, J. Phys. Chem., 69, 3598 (1965).
3. A.D. Payton și J.C.R. Turner, Trans. Faraday Soc., 58, 55 (1962).
4. J. Chanu și L. Mousselin, Compt. rend. 252, 855 (1961).
5. J. Chapman, H.J.V. Tyrrell, P.J. Wilson, J. Chem. Soc., (London) 2135 (1957).
6. J. Chanu, J. Lenoble, Compt. rend. 241, 1115 (1955).
7. J. Demichowicz-Pigoniowa, Roczniki Chem., 34, 1185 (1960).
8. J. Demichowicz-Pigoniowa, Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. chim. XIII nr. 1 (1965).
9. R. Haase și K. Hoch, Z. phys. Chem. Neue Folge 46, 63 (1965).
10. K. F. Alexander, Z. phys. Chem. 203, 213 (1954).
11. R.C. Srivastava, J. Indian Chem. Soc. 40, 585 (1963).
12. T. Ikeda, Bull. Chem. Soc. Japan 38, 3 (1965).
13. L. Mousselin, C.R. Acad. Sc. Paris (Série B) 264, 1541 (1967).
14. T. Ikeda, H. Ohe, S. Kawamura, Bull. Chem. Soc. Japan 41, 2858 (1968).
15. T. Ikeda, Y. Murmatsu, Rep. Liberal Arts and Sci. Fac. Shizuoka Univ. (Natural Sci.) 3, 273 (1965).
16. T. Ikeda, Some Aspects of Electrochemistry in Non-isothermal Systems. Kaimeido Printing Co. Shizuoka (1961).
17. L.G. Longworth, J.N. Agar, The Structure of Electrolytic Solutions W.J. Hamer, Ed., J. Wiley and Sons, Inc., New York 194 (1959).
18. L.G. Longworth, J.N. Agar, The Structure Electrolytic Solutions W.J. Hamer Ed., J. Wiley and Sons, Inc., New York, 213 (1959).
19. E. Helfand și J.G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 32, 857 (1960).
20. J. Chanu, Thèse: Contribution à l'étude de l'effet Soret dans les solutions aqueuses d'électrolytes. Chartres Imprimerie, Paris (1959).

Bestimmung von Soret-Koeffizienten und Molaren Überführungswärmen bei wässrigen Lithiumchloridlösungen

Anhand der potentiometrischen Methode wurden Soret-Koeffizienten und molare Überführungswärmen von wässrigen Lithiumchloridlösungen für sechs Konzentrationen bestimmt.

Es wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Soret-Koeffizienten und der molare Überführungswärmen wiedergegeben.

C.Z.: 543.42:678—13

METODE SPECTROFOTOMETRICE ÎN ULTRAVIOLET PENTRU DETERMINAREA COPOLIMERILOR VINILACETAT-ANHIDRIDĂ MALEICĂ ȘI POLIDIALILAMONIU

VASILICA CROITORU, LUMINIȚA VLĂDESCU*

A fost studiată o metodă spectrofotometrică pentru determinarea în U.V. a cinci copolimeri vinilacetat-anhidridă maleică (VAMA) și a cinci copolimeri poli(dialilamoniu) (Q).

Se propune o metodă cantitativă pentru determinarea acestor copolimeri.

Copolimerii vinilacetat — anhidridă maleică și poli(dialilamoniu) sint propuși a se folosi ca activatori de coagulare a diferiților ioni existenți în apele de adaus de la cazanele cu aburi. Pentru cunoașterea conținutului în activator atit la început, corespunzător unei activități de coagulare maximă, cât și după procesul de coagulare, în vederea purificării apei de adaus, s-a impus investigarea unor posibilități de dozare a acestor activatori.

Studiul documentar întreprins asupra procedeeleor de determinare a copolimerilor vinilacetat — anhidridă maleică și poli(dialilamoniu) a arătat lipsa unor metode spectrofotometrice de cercetare și determinare a acestora.

În literatura de specialitate sint indicate unele studii asupra structurii și comportării chimice a polimerilor aparținind tipurilor de mai sus. Dintre cele realizate prin metode optice, menționăm: spectrele în infra-roșu [1—7] care au condus la caracterizarea naturii polimerilor, precum și o grupă de lucrări care se referă la stabilirea raportului unor polimeri în amestec, utilizându-se absorbția optică în domeniul vizibil al spectrului [8—10].

În prezenta lucrare, se propune determinarea spectrofotometrică în ultraviolet a cinci copolimeri vinilacetat- anhidridă maleică (VAMA) și a cinci polimeri poli(dialilamoniu) (Q).

Partea experimentală**Aparatură**

- Spectrofotometru SPECORD UV-VIS Carl Zeiss Jena
- Spectrofotometru VSU-2 Carl Zeiss Jena

Manuscris predat redacției la data de 20 martie 1978

* Prof. dr.; As. dr. Catedra de Chimie analitică

— pH-metru MV 84 Clamann et comp. Grahnert, Dresden
Substanțe

- Soluție 0,008% VAMA 5
- Soluție 0,008% VAMA 7
- Soluție 0,008% VAMA 8
- Soluție 0,008% VAMA 10
- Soluție 0,008% VAMA 32
- Soluție 0,004% Q—0.1.01
- Soluție 0,004% Q—025.01
- Soluție 0,004% Q—05.01
- Soluție 0,004% Q—10.01
- Soluție 0,004% Q-f-t

Toți polimerii de tip VAMA posedă aceeași grupare funcțională (gruparea carboxil).; se deosebesc numai prin masele moleculare diferite. Polimerii Q sînt săruri de poli(dialilamoniu) cu diverse mase moleculare.

Modul de lucru

Pentru trasarea curbei de absorbție optică în UV, s-au folosit soluții obținute prin pipetarea a doi cm^3 din soluții de concentrație 0,008% ale fiecărui polimer de tip VAMA și respectiv cîte un cm^3 din soluții de concentrație 0,004% ale fiecărui polimer Q. Baloanele cotate de 25 cm^3 au fost aduse la semn cu apă distilată. Probele au fost omogenizate prin agitare. S-a lucrat cu un spectrofotometru cu înregistrator, SPECORD cu lampă de deuteriu și cuve de cuarț de un cm grosime. Soluțiile au fost introduse pe rînd în aparat, trasîndu-se curbele de absorbție optică față de probă martor apă distilată.

Rezultate și discuții

Prin reprezentarea absorbției optice (Δ) în funcție de lungimea de undă, s-au obținut graficele din fig. 1 și 2, din care s-au stabilit lungimile de undă la care se vor trasa curbele de etalonare. După cum se observă din fig. 1, polimerii VAMA 5, VAMA 7, și VAMA 10 prezintă spectre de absorbție optică în U.V. foarte asemănătoare, avînd patru maxime de absorbție optică distincte, la lungimile de undă: $\lambda = 188,3 \text{ nm}$, $\lambda = 190,1 \text{ nm}$, $\lambda = 192,2 \text{ nm}$ și $\lambda = 194,0 \text{ nm}$.

O comportare aparte prezintă polimerul VAMA 32, al cărui spectru are în plus față de ceilalți polimeri, un maxim la $\lambda = 197,6 \text{ nm}$.

Spectrele din fig. 2 arată că în cazul polimerilor de tip Q, nu apar deosebiri importante în ceea ce privește absorbția optică în U.V. Toți polimerii studiați prezintă trei maxime de absorbție optică la valorile lungimilor de undă: $\lambda = 188 \text{ nm}$, $\lambda = 189,8 \text{ nm}$ și $\lambda = 191,1 \text{ nm}$.

Atît polimerii de tip VAMA, cît și cei de tip Q, pot fi deci determinați prin măsurarea absorbției optice a soluțiilor în domeniul ultraviolet al spectrului, fără adăugare de reactiv.

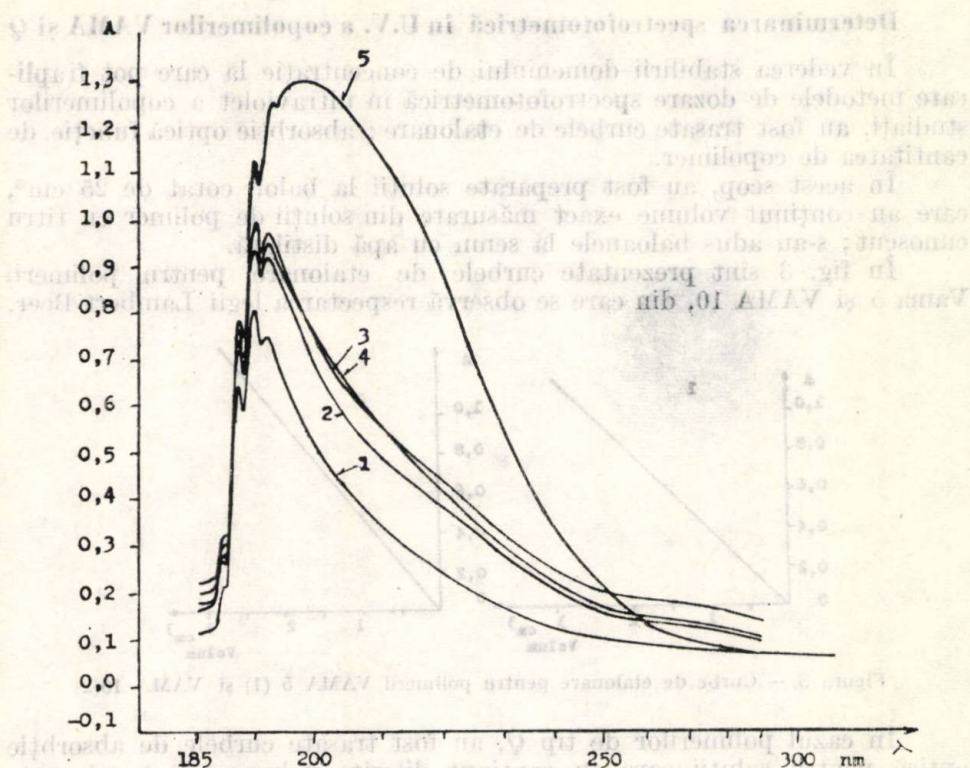


Figura 1. — Curbe de absorbție optică pentru polimerii VAMA

- | | |
|-----------|------------|
| 1. VAMA 5 | 4. VAMA 10 |
| 2. VAMA 7 | 5. VAMA 32 |
| 3. VAMA 8 | |

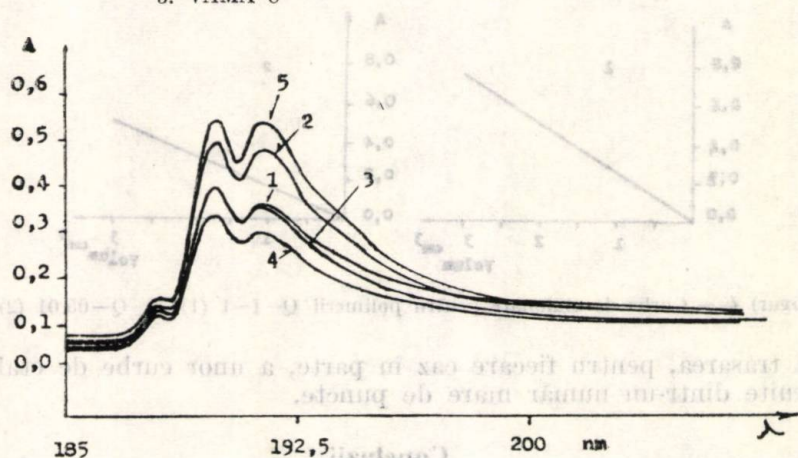


Figura 2. — Curbe de absorbție optică pentru polimerii Q

- | | |
|--------------|---------------|
| 1. Q — 10.01 | 4. Q — 05.01 |
| 2. Q — f — t | 5. Q — 025.01 |
| 3. Q — 01.01 | |

Determinarea spectrofotometrică în U.V. a copolimerilor VAMA și Q

În vederea stabilirii domeniului de concentrație la care pot fi aplicate metodele de dozare spectrofotometrică în ultraviolet a copolimerilor studiați, au fost trasate curbele de etalonare: absorbție optică funcție de cantitatea de copolimer.

În acest scop, au fost preparate soluții la balon cotat de 25 cm³, care au conținut volume exact măsurate din soluții de polimer cu titru cunoscut; s-au adus baloanele la semn cu apă distilată.

În fig. 3 sînt prezentate curbele de etalonare pentru polimerii Vama 5 și VAMA 10, din care se observă respectarea legii Lambert-Beer.

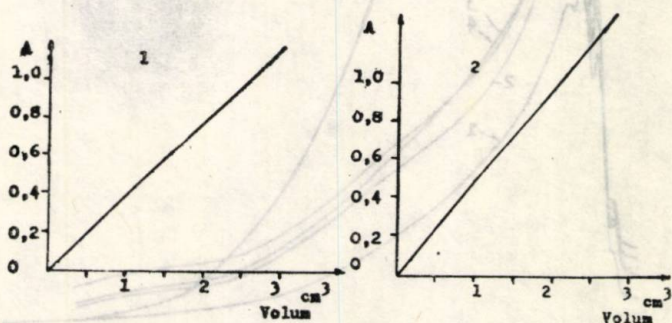
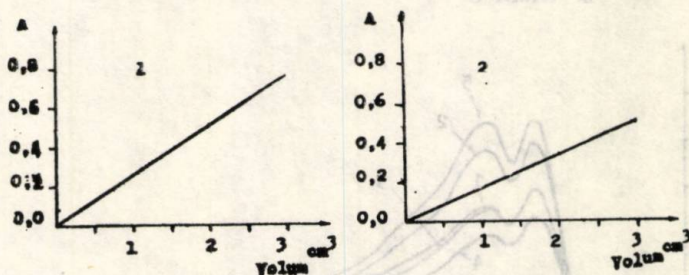


Figura 3. — Curbe de etalonare pentru polimerii VAMA 5 (1) și VAMA 10(2)

În cazul polimerilor de tip Q, au fost trasate curbele de absorbție optică pentru soluții care au conținut diferite volume exact măsurate din soluții 0,1% ale fiecărui polimer (fig. 4).

Curbele din figurile 3 și 4 sînt concludente pentru aplicarea acestei metode la determinarea copolimerilor analizați, iar pentru dozări se reco-



Figur 4. — Curbe de etalonare pentru polimerii Q-f-t (1) și Q-05.01 (2)

mandă trasarea, pentru fiecare caz în parte, a unor curbe de etalonare, construite dintr-un număr mare de puncte.

Concluzii

Copolimerii de tip VAMA și Q, prezentînd maxime distincte ale absorbției optice în domeniul ultraviolet, pot fi determinați cantitativ, prin măsurarea extincției la lungimile de undă indicate.

Limita minimă de concentrație pentru care metoda conduce la rezultate satisfăcătoare, este de $0,01 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ pentru polimerii VAMA și de $0,06 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ pentru polimerii de tip Q.

Sensibilitatea metodei, exprimată prin coeficientul de absorbție optică (a), este :

- pentru polimerii VAMA de $3 \mu\text{g}/\text{cm}^3$,
- pentru polimerii Q de $1,5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Sensibilitatea metodei crește pentru polimerii studiați, în ordinea următoare :

- pentru polimerii de tip VAMA :

$$\text{VAMA } 5 < \text{VAMA } 7 < \text{VAMA } 10 < \text{VAMA } 8 < \text{VAMA } 32.$$

- pentru polimerii de tip Q :

$$Q - 05.01 < Q - 10.01 < Q - 01.01 < Q\text{-f-t} < Q - 025.01.$$

Având în vedere că, pe de o parte, scopul determinărilor acestor polimeri este cunoașterea cantității de polimeri existente în soluție, necesare procesului de coagulare, cât și cantitatea redusă de polimer rămas în apele de adaus, iar pe de altă parte, sensibilitatea metodei, se poate trage concluzia că metoda propusă permite obținerea unor rezultate bune la determinarea polimerilor studiați.

BIBLIOGRAFIE

1. Hexter, R. M., Dows, D. A., *J. Chem. Phys.*, 25, 504 (1956)
2. Hexter, R. M., *J. Mol. Spectr.*, 3, 67 (1959)
3. Hexter, R. M. *J. Chem. Phys.*, 33, 1833 (1960)
4. Swenson, C. A., Person, W. B., *J. Chem. Phys.*, 31, 1324 (1959); 33, 56 (1960)
5. Person, W. B., Olsen, D. A., *J. Chem. Phys.*, 32, 1268 (1960)
6. Person, W. B., Swenson, C. A., *J. Chem. Phys.*, 33, 233 (1960)
7. Szigeti, B., *Proc. Roy. Soc., A* 258, 377 (1960)
8. Richardson, W. S., Sacher, A., *J. Polymer Sci.*, 10, 353 (1953)
9. Miyake, A., *J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect.*, 62, 1449 (1959)
10. Hama, T., *J. Polymer Sci.*, 37, 407 (1969).

The spectrophotometric method in U.V. for determining the copolymers vinylacetate-maleic anhydride and poly (Diallylamonium)

The spectrophotometric method used for determining in U.V. of five copolymers vinylacetate-maleic anhydride (VAMA) and of five copolymers poly(diallylamonium) (Q).

A quantitative method which allows the determination of these copolymers is proposed.

C.Z.: 661.183
543.211/215

SEPARARĂRI CU SCHIMBĂTORI DE IONI ÎN PREZENȚA AGENTILOR DE COMPLEXARE. VI. EDTA ÎN ANALIZA UNOR PRODUSI INDUSTRIALI

*** ELENA JERCAN, CRISTINA MUȘAT**

În prezența lucrare s-au analizat produși de interes industrial ca sticle, materiale refractare și minereuri, folosind cromatografia pe schimbători de cationi în prezența agentului de complexare EDTA. Separarea elementelor s-a realizat la anumite valori de pH, stabilite pe cale teoretică.

Considerarea dependenței coeficienților de distribuție condiționali aparținând ionilor anorganici, în prezența complexanților și a rășinilor schimbătoare de cationi, permite elaborarea unor previziuni asupra metodologiei celor mai eficiente separări, eliminând astfel timpul necesar găsirii, pe cale experimentală, a condițiilor celor mai bune de lucru.

Pornind de la aceste premise în lucrări anterioare [1,2] s-au stabilit intervale de pH care permit separări eficiente, în anumite condiții precizate de lucru, legate de concentrația în ligand și concentrația în eluant.

Pentru, început metoda propusă a fost verificată pe amestecuri sintetice, conținând un număr mare de elemente și în proporții diferite. Rezultatele bune obținute au îndreptățit extinderea metodei în cazul unor produși de tip industrial.

În cele ce urmează se vor prezenta rezultatele analizelor efectuate pe sticle, materiale refractare și minereuri și confirmarea acestora prin alte metode, folosite curent în laboratoarele de profil.

Partea experimentală

Studiile întreprinse au avut în vedere separarea pe schimbători cationici în prezența de agent de complexare EDTA și dozarea următoarelor elemente: Fe(III), Ti (IV), Zr (IV), Pb (II), Ni (II), Al (III), Ca (II), Mg (II), Ba (II), în concentrații 10^{-1} sau 10^{-2} M.

Rășina folosită pentru separare a fost Dowex 50 W X1, 50—100 mesh, de capacitate $5,2 \pm 0,3$ ml echivalenți, produsă de Fluka Chemische Fabrik Buchs S.G. S-a folosit o coloană de sticlă de 15 cm lungime și 1 cm diametru. Precondiționarea rășinii s-a realizat prin spălarea cu HCl

10%, apoi cu NaCl 5%, pentru a obține rășina în forma Na^+ , după care s-au eliminat ionii clorură prin spălare cu apă distilată.

Soluția de EDTA se prepară prin cântărire directă în concentrație 10^{-2}M .

După pregătirea coloanei s-a trecut soluția de analizat, la pH-ul considerat optim, cu debitul de $5\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Cationii reținuți au fost extrași din coloană prin eluarea cu soluție de complexon la pH-ul rezultat din reprezentările grafice expuse în lucrările anterioare [1,2]. Elementele separate au fost recoltate în fracțiuni de efluent și dozate prin metode titrimetrice și spectrofotometrice, prezentate în cele ce urmează:

Fe(III). Determinarea Fe(III) s-a făcut spectrofotometric la o lungime de undă de 430 nm în comparație cu apa distilată. Complexonatul format de EDTA la pH = 2 este de culoare galbenă. S-au folosit cuve de 1 cm, iar probele s-au adus la baloane cotate de 25 ml.

Ti(IV). Determinarea Ti(IV) s-a realizat prin metoda de dozare spectrofotometrică cu apă oxigenată, în mediu de H_2SO_4 la 436 nm.

Zr (IV). A fost dozat prin metoda spectrofotometrică, utilizând drept reactiv morinul, în mediu de HCl 0,6 M citirile efectuându-se la 436 nm. Se poate lucra în prezența EDTA care are rolul de agent de mascare pentru eventualele interferențe.

Pb (II). A fost dozat volumetric cu EDTA utilizând drept indicator rodizonatul de sodiu [3], în intervalul de pH 3,5 — 7 la care virajul este net.

Ni (II). S-a determinat spectrofotometric la o lungime de undă de 590 nm, în prezența tamponului acid acetic — acetat (pH = 5—6). Catitatea de EDTA nu influențează.

Al (III). Se determină prin metoda titrimetrică în mod indirect, cu o soluție standard de Zn^{++} , în prezență de NaF, benzidină, fero-fericianură și soluție tampon acid acetic — acetat de sodiu.

Ca (II). Se titrează excesul de complexon cu soluție de Ca (II) în prezență de murexid. Virajul se produce de la violet la roz. Se aduce pH-ul la 2 cu HCl (indicatorul se distruge), complexonatul de calciu disociază și cantitatea totală de EDTA este titrată cu soluție de Fe (III) în prezența acidului sulfosalicilic. Virajul are loc de la galben la roșu.

Mg (II). Magneziul se titrează volumetric cu EDTA în prezență de eriocrom negru T. Virajul este la echivalență de la violet la albastru.

Ba (II). Se titrează cu sulfat de potasiu în mediu neutru sau slab acid în prezența rodizonatului de sodiu drept indicator și puțin alcool. La echivalență, se formează un precipitat pe care se absoarbe rodizonatul al cărui viraj are loc de la roșu la galben (mediu neutru) sau incolor (mediu slab acid).

În cele ce urmează sînt prezentate rezultatele obținute la analizarea unor sticle fototrope și obișnuite, a unor materiale ceramice refractare și a unor minereuri de tip gabrou și granit.

Probele au fost dezagregate și s-a îndepărtat silicea după insolubilizare, prin evaporare repetată cu HCl concentrat. Din soluția obținută s-au luat probe alicote, s-au tratat cu EDTA, procedindu-se apoi la separarea elementelor conținute după procedeul descris mai sus.

Rezultatele experimentale obținute sînt prezentate în următoarele
tabele:

Tabelul 1

Rezultate experimentale obținute pe probe de sticlă.

Sticla	Element	% obținut		% obținut prin alte metode	
Sticlă foto- tropică A	Zr (IV)	ZrO ₂	3,10	ZrO ₂	2,79
	Al (III)	Al ₂ O ₃	6,75	Al ₂ O ₃	6,60
	Ba (II)	BaO	8,20	BaO	8,17
	Fe (III)	Fe ₂ O ₃	2,85	Fe ₂ O ₃	3,00
Sticlă foto- tropică B	Zr (IV)	ZrO ₂	4,50	ZrO ₂	4,25
	Al (III)	Al ₂ O ₃	6,50	Al ₂ O ₃	6,70
	Pb (II)	PbO	7,60	PbO	7,50
	Fe (III)	Fe ₂ O ₃	2,80	Fe ₂ O ₃	3,00
Sticlă obiș- nuită	Al (III)	Al ₂ O ₃	0,10	Al ₂ O ₃	0,10
	Ba (II)	BaO	3,20	BaO	3,15
	Fe (III)	Fe ₂ O ₃	0,10	Fe ₂ O ₃	0,10

Tabelul 2

Rezultate experimentale obținute pe probe de materiale refractare.

Proba	Element	% obținut		% obținut prin alte metode	
1.	Fe (III)	Fe ₂ O ₃	3,60	Fe ₂ O ₃	3,57
	Ti (IV)	TiO ₂	1,05	TiO ₂	1,02
	Al (III)	Al ₂ O ₃	7,00	Al ₂ O ₃	6,90
	Ca (II)	CaO	8,25	CaO	8,22
	Mg (II)	MgO	2,75	MgO	2,76
2.	Fe (III)	Fe ₂ O ₃	2,00	Fe ₂ O ₃	1,97
	Ti (IV)	TiO ₂	2,50	TiO ₂	2,47
	Al (III)	Al ₂ O ₃	7,10	Al ₂ O ₃	5,99
	Ca (II)	CaO	0,40	CaO	0,40
	Mg (II)	MgO	0,10	MgO	0,10
3.	Fe (III)	Fe ₂ O ₃	4,94	Fe ₂ O ₃	4,87
	Ti (IV)	TiO ₂	0,65	TiO ₂	0,63
	Al (III)	Al ₂ O ₃	19,10	Al ₂ O ₃	18,59
	Ca (II)	CaO	6,80	CaO	6,73
	Mg (II)	MgO	3,00	MgO	3,04
4.	Fe (III)	Fe ₂ O ₃	3,55	Fe ₂ O ₃	3,56
	Ti (IV)	TiO ₂	1,20	TiO ₂	1,22
	Al (III)	Al ₂ O ₃	28,50	Al ₂ O ₃	28,40
	Ca (II)	CaO	0,65	CaO	0,65
	Mg (II)	MgO	0,80	MgO	0,77
5.	Fe (II)	Fe ₂ O ₃	3,75	Fe ₂ O ₃	3,75
	Al (III)	Al ₂ O ₃	0,98	Al ₂ O ₃	1,00
	Ca (II)	CaO	55,50	CaO	55,50
	Mg (II)	MgO	30,20	MgO	30,00

Tabelul 3

Rezultate experimentale obținute pe probe de minereuri.

I. Trei probe de gabrouri.

Proba	Element		% obținut		% obținut prin alte metode
1	Fe (III)	Fe_2O_3	7,66	Fe_2O_3	7,68
	Ca (II)	CaO	8,02	CaO	7,98
	Mg (II)	MgO	4,28	MgO	4,30
2	Fe (III)	Fe_2O_3	11,85	Fe_2O_3	11,80
	Ca (II)	CaO	3,80	CaO	3,78
	Mg (II)	MgO	5,52	MgO	5,51
3	Fe (III)	Fe_2O_3	4,50	Fe_2O_3	4,40
	Ca (II)	CaO	3,00	CaO	2,94
	Mg (II)	MgO	0,42	MgO	0,40

II. Două probe de argint

1	Fe (III)	Fe_2O_3	0,31	Fe_2O_3	0,28
	Al (III)	Al_2O_3	15,50	Al_2O_3	14,30
	Ca (II)	CaO	0,95	CaO	0,98
	Mg (II)	MgO	0,30	MgO	0,28
2	Fe (III)	Fe_2O_3	0,35	Fe_2O_3	0,32
	Al (III)	Al_2O_3	16,95	Al_2O_3	16,80
	Ca (II)	CaO	0,95	CaO	0,98
	Mg (II)	MgO	0,25	MgO	0,22

Din rezultatele constatate, se observă că metoda propusă pentru separarea elementelor, bazată pe folosirea schimbătorilor cationici în mediu de EDTA la anumite valori de pH obținute teoretic în lucrări anterioare, conduce la rezultate concordante cu cele obținute prin alte metode analitice.

BIBLIOGRAFIE

1. Popa, G., Jercan, E. — Lucrările celei de a treia Conferințe naționale de chimie analitică, Brașov, România, IV, 29, 1971.
2. Jercan, E.; Mușat, C. — Revue roumaine de chimie — în curs de apariție.
3. Jercan, E.; Malei, I. — Revista de chimie 30 (1) 1979 p. 83

Séparations avec les échangeurs d'ions en présence des agents de complexation VI.
EDTA dans l'analyse des produits industriels.

Dans ce travail sont analysés des produits d'intérêt industriel comme: des matériaux réfractaires et des minéraux, en utilisant la chromatographie sur les échangeurs des cations, en présence de l'agent de complexation EDTA. La séparation des éléments a été réalisée à certaines valeurs de pH, déterminées théoriquement.

C.Z.: 542.9526:548.538.241

INFLUENȚA OXIGENULUI ASUPRA POLIMERIZĂRII TERMICE A FENILACETILENEI

D. OANCEA, AGNETA CARAGHEORGHEOPOL, N. I. IONESCU, DOMNINA
POPESCU, R. H. SCHUSTER *

Oxigenul mărește viteza de polimerizare termică a fenilacetilenei. Producții obținute au fost caracterizate prin spectre IR, viscozitate, spectre RES și polidispersie.

În lucrări anterioare [1—2] am arătat unele aspecte ale reacției de polimerizare termică a fenilacetilenei. Deoarece în experiențele de polimerizare termică a fenilacetilenei, în tuburi închise [1—2] nu s-a putut elimina complet aerul (în sistem mai există $0,5\text{--}1.10^{-3}\%$ mol oxigen deasupra fenilacetilenei) nu se poate exclude existența, pe lângă o inițiere pur termică a reacției de polimerizare, și a unei inițieri activate de prezența oxigenului.

De aceea, în lucrarea de față, ne-am propus să studiem influența oxigenului asupra polimerizării termice a fenilacetilenei.

Partea experimentală

Polimerizarea fenilacetilenei în tub închis precum și analiza prin spectroscopie în IR a produșilor au fost descrise în alte împrejurări [1—2]. S-a efectuat de asemenea și polimerizarea unor probe de fenilacetilenă în curent de oxigen sau argon, saturat cu fenilacetilenă. Variația viscozității relative în timp s-a determinat și la probe din amestecul de reacție prin care s-a barbotat oxigen sau argon, răcite la temperatura ambiantă. Viscozitățile relative au fost măsurate cu un viscosimetru Ostwald, folosind drept referință viscozitatea fenilacetilenei pure la 25°C . În mod similar s-a determinat variația în timp a viscozității relative la amestecul global de reacție, măsurată la temperatura de reacție, cu ajutorul unui viscosimetru Ostwald modificat. Determinarea maselor moleculare și a polidispersiei probelor au fost efectuate conform metodelor descrise anterior [2]. Spectrele RES au fost înregistrate cu spectrometrul JES-3B(JEOL). Probe de același volum au fost introduse în fiole închise având

Manuscris predat redacției la data de 8 iunie 1978

* Șef lucrări dr. ; Catedra Chimie Fizică Cercet ; Cercet. princ. dr. Cercet ; Cercet Centrul de Chimie Fizică

$\varnothing_{\text{ext}} = 5$ mm. Probele au fost apoi menținute la temperatura de reacție pentru intervale de timp determinate, apoi răcite și păstrate la $+5^\circ\text{C}$ până în momentul măsurătorii. Contractia de volum observată nu a fost importantă. Concentrațiile relative în radicali ale probelor examinate au fost evaluate prin compararea înălțimilor virf la virf ale derivatelor curbei de absorbție înregistrate în aceleași condiții. Pentru a ține seama de variațiile necontrolate ale parametrilor de lucru a fost trasat de fiecare dată, simultan cu probele, spectrul unui etalon intern (o probă conținând ioni Mn^{2+} diluați magnetic în rețeaua MgO) amplasat într-o poziție fixă în cavitate.

Rezultate și discuții

Pentru a studia influența oxigenului asupra reacției de polimerizare termică a fenilacetilenei, s-au efectuat două seturi de experiențe de polimerizare în sistem deschis, în care fenilacetilena a venit în contact cu un curent de oxigen, respectiv de argon. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1, unde A_{2120} reprezintă absorbanta benzii de valență $\text{C}-\text{H}$, A_{1030} — absorbanta benzii de referință internă din spectrul fenilacetilenei, R_0 și R_t — raportul A_{2120}/A_{1030} la momentele 0 și t ale reacției.

Tabelul 1

Conversia fenilacetilenei după 18 ore, la 100°C .

Mediu	A_{2120}	A_{1030}	R_0	R_t	C (%)
Aer	0,210	0,754	0,445	0,278	37
Argon	0,262	0,625	0,445	0,419	5,6

Conversia crescută a fenilacetilenei în prezența aerului se poate datora:

- unei reacții de oxidare a fenilacetilenei
- unei activări a reacției de inițiere datorită prezenței oxigenului
- participării ambelor cauze în anumite proporții.

La polimerizarea catalitică în prezență de oxigen, polimerii obținuți pot include pînă la 5% oxigen, în grupări carbonilice sau hidroxilice [3]

Experiențele efectuate de noi au relevat apariția treptată a benzii carbonilice în spectrul IR al polimerului obținut în timpul reacției în curent de oxigen și lipsa unei benzi $>\text{C}=\text{O}$ la polimerii obținuți în tub închis.

Determinări gazcromatografice asupra amestecului de reacție rezultat la polimerizarea în curent de aer au arătat apariția aldehidei benzoice ca produs de oxidare cu greutate moleculară joasă.

Concentrațiile grupelor carbonilice, determinate spectral, sînt mici în raport cu diminuția de concentrație a fenilacetilenei. Aceasta pare să indice pe de o parte, că viteza de polimerizare a fenilacetilenei în prezența oxigenului este mai mare decît viteza de oxidare a fenilacetilenei sau de degradare oxidativă a lanțului macromolecular de polifenilacetilenă iar

pe de altă parte, că oxigenul poate juca un rol de activator în reacția de polimerizare a fenilacetilenei, probabil printr-o activare a etapei de inițiere.

Constanta de viteză a reacției de polimerizare în prezența de curent de aer la temperatura de 150° este de $3,92 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, fiind sensibil mai mare decât în cazul când în sistem sînt prezente doar urme de oxigen: $1,70 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ [1].

La polimerizarea în sistem deschis, se observă o creștere sensibil mai mare a viscozității relative în cazul trecerii unui curent de oxigen prin amestecul de reacție decât în cazul trecerii argonului (figura 1). Acest rezultat pare să confirme ipoteza unei activări a reacției de inițiere prin prezența oxigenului, pe lângă inițierea pur termică.

La experiențele de polimerizare în sistem închis, în care fenilacetilena a fost în contact cu o cantitate limitată de oxigen, variația viscozității relative a amestecului de reacție este formată din două porțiuni distincte, după cum se poate vedea din figura 2.

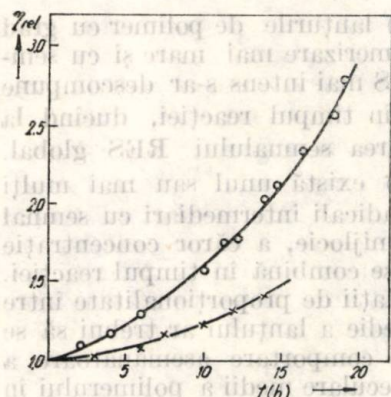


Figura 1 — Variația viscozității relative a fenilacetilenei, în timpul polimerizării în sistem deschis, efectuată la 100°C .

o — barbotare cu O_2
x — barbotare cu Ar (1 % O_2)

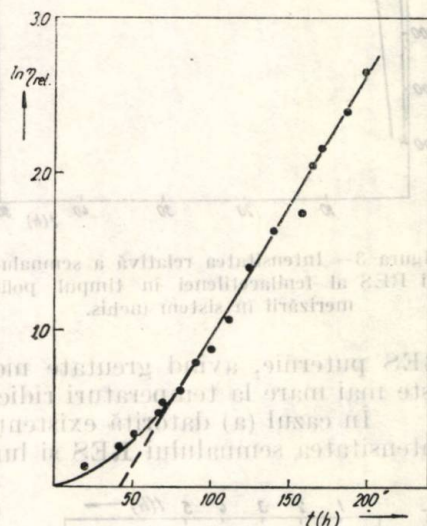


Figura 2 — Variația viscozității relative a fenilacetilenei, în timpul polimerizării în sistem închis, efectuată la 125°C .

Prima porțiune acoperă domeniul în care cinetica reacției poate fi descrisă atât ca reacție de ordinul 1 cât și ca reacție de ordinul 2 în raport cu fenilacetilena [1]. În cea de a doua porțiune, creșterea viscozității în raport cu timpul poate fi aproximată printr-o funcție exponențială până la o conversie de cea. 85%. Ecuația empirică pentru acest domeniu este de forma:

$$\ln_{rel} \eta = a t - b$$

unde $a = 1,684 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$, $b = 0,7302$ și t , timpul exprimat în ore.

Polifenilacetilena lineară obținută [2] posedă o structură care determină apariția unui semnal RES, fără structură hiperfină, fapt ce nu a fost explicat satisfăcător pînă în prezent [1–3].

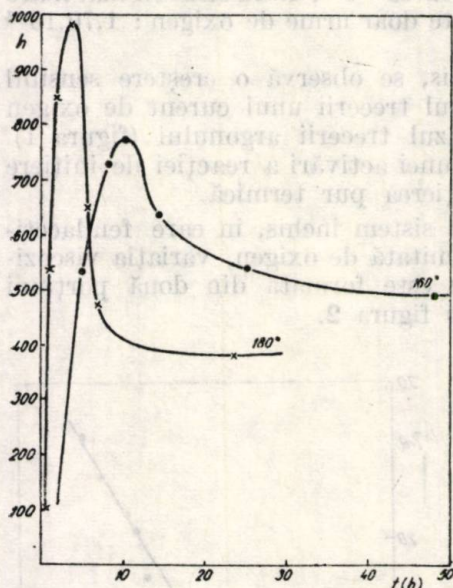


Figura 3— Intensitatea relativă a semnalului RES al fenilacetilenei în timpul polimerizării în sistem închis.

Probele finale de polifenilacetilenă obținute prin polimerizare în sistem închis au prezentat, fără excepție, semnalul RES descris. Intensitatea semnalului a fost cu atât mai mare cu cât polimerizarea s-a efectuat la temperatură mai ridicată. S-a constatat de asemenea că semnalul RES crește de la începutul reacției, pînă la atingerea unui maxim de intensitate care corespunde aproximativ cu timpul de înjumătățire al fenilacetilenei, scăzînd apoi către o valoare finală la care semnalul s-a dovedit a fi stabil peste o lună de zile. (figura 3).

Această comportare exemplificată în figura 3 s-ar putea explica presupunînd că :

a) lanțurile de polymer cu grad de polimerizare mai mare și cu semnal RES mai intens s-ar descompune termic în timpul reacției, ducînd la micșorarea semnalului RES global.

b) există unul sau mai mulți macroradicali intermediari cu semnal RES puternic, avînd greutate moleculară mijlocie, a căror concentrație este mai mare la temperaturi ridicate, care se combină în timpul reacției. În cazul (a) datorită existenței unei relații de proporționalitate între intensitatea semnalului RES și lungimea medie a lanțului ar trebui să se observe o comportare asemănătoare a masei moleculare medii a polymerului în timpul reacției. Efectuînd măsurători de masă moleculară medie a probelor în timpul reacției de polimerizare, s-a observat (figura 4) că masa moleculară medie crește după o scurtă perioadă de timp, avînd tendința de atingere a unui palier chiar după ce toată fenilacetilena din probă s-a transformat, fapt dovedit prin spectroscopie în IR pe aceleași probe de polymer.

Acest rezultat elimină ipoteza de-gradării termice a lanțului de polymer în timpul reacției ca o cauză a scăderii semnalului RES. De asemenea, după cum reiese din figura 4, masa moleculară

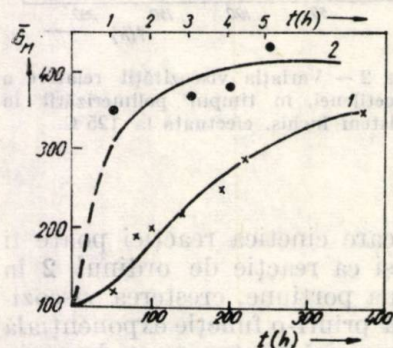


Figura 4— Variația masei moleculare medii în timpul polimerizării fenilacetilenei :

- 1 — la 125°C (pe axa 0—5 h)
2. la 215°C (pe axa 0—400 h)

medie nu este o funcție a temperaturii de polymerizare, ci doar a timpului de polymerizare, masele moleculare finale pentru proba de la 125 și 215°C fiind apropiate între anumite limite ($\bar{G}_M = 350 - 450$). Examinând rezultatele obținute (figura 4) și ținând cont de datele cinetice [1] apare posibilitatea formulării unui mecanism de polymerizare radicalic „pas cu pas” a fenilacetilenei, deoarece masa moleculară medie crește lent și după atingerea conversiei totale a fenilacetilenei, fapt care s-ar putea explica printr-o succesiune de reacții de combinare a unor macroradicali.

În final s-a examinat polidispersia polifenilacetilenei polymerizată termic în prezența urmelor de oxigen. În figura 5 sunt reprezentate curba integrală și respectiv, diferențială de distribuție a gradului de polymerizare a polifenilacetilenei.

Se observă că fracțiile cu masă moleculară mică ($\bar{G}_M < 300$) sunt prezente în amestec cu cca 35%. Curba de distribuție diferențială se caracterizează printr-un maxim lătit care corespund unui grad mediu de polymerizare $\bar{P} = 2,5$. Restul fracțiunilor cu mase moleculare cuprinse între 400 și 1200 corespund la 60% din polimer. Frațiunile cu un grad de polymerizare între 10 și 12 reprezintă cca 3% din polimer. Astfel, gradul de polymerizare al polifenilacetilenei obținute prin polymerizare termică radicalică în prezență de oxigen se situează sub cel al polifenilacetilenei obținute prin polymerizare cationică în prezența unor catalizatori organo-metalici [4].

În concluzie, în urma experiențelor noastre, se poate afirma că oxigenul mărește viteza de polymerizare termică a fenilacetilenei.

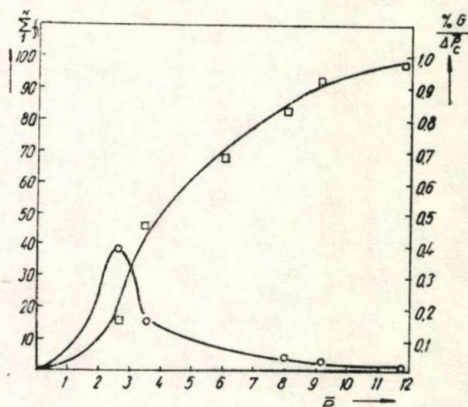


Figura 5 — Curba de distribuție integrală și diferențială a polifenilacetilenei obținută prin polymerizare termică la 125°C.

BIBLIOGRAFIE

1. D. Popescu, R. H. Schuster, N. I. Ionescu, D. Oancea, Z. Chem., 18, 24 (1978).
2. D. Oancea, R. H. Schuster, A. Carageorgheopol, A. Nicolau, N. I. Ionescu, D. Popescu, Z. Chem., (sub tipar).
3. Cr. Simionescu, Sv. Dumitrescu, Plaste und Kautschuk, 15, 84 (1968).
4. Cr. Simionescu, Sv. Dumitrescu, Makromolekulare Chem. 136, 47 (1970).

The Influence of Oxygen on Thermal Polymerisation of Phenylacetylene

The rate of the thermal polymerisation of phenylacetylene was increased in the presence of oxygen. The characterisation of the reaction product was carried out by means of IR spectra, viscosity, ESR spectra and polydispersion.

medie nu este o funcție a temperaturii de polimerizare, ci doar a timpului de polimerizare, masele moleculare fiind pentru proba de la 125 și 215°C fiind apropiate între anumite limite ($\bar{M}_n = 350-450$). Examinând rezultatele obținute (figura 1) și ținând cont de datele cinetice [1] apare posibilitatea formării unui mecanism de polimerizare radicalică. Pas cu pas, a fenilacetilenei, deoarece marea molaritate medie crește lent și după

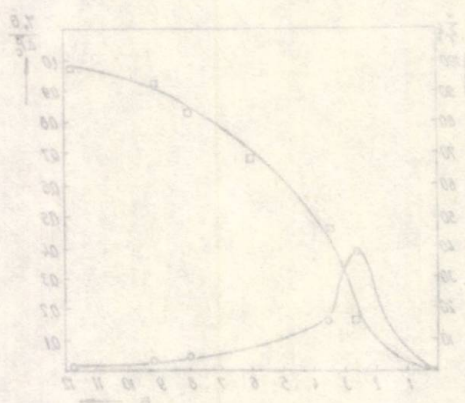


Figura 5 - Curba de distribuție internă și diferențială a poliacetilenel obținut prin polimerizare termică la 125°C.

de polimer. Efectuările cu un grad de polimerizare între 10 și 12 reprezintă cea 3^o din polimer. Astfel, gradul de polimerizare al poliacetilenel obținute prin polimerizare termică radicalică în prezența de oxigen se situează sub cel al poliacetilenel obținute prin polimerizare catalitică în prezența unor catalizatori organo-metalici [1].

În concluzie, în urma experimentelor noastre, se poate afirma că oxigenul inhibă viteza de polimerizare termică a fenilacetilenei.

BIBLIOGRAFIE

1. D. Popescu, R. E. Schuster, M. A. Janssen, D. Guncen, *Z. Chem.*, **13**, 24 (1978).
2. D. Guncen, R. E. Schuster, J. Christophoropoul, A. Nisoum, M. E. Janssen, D. Popescu, *Z. Chem.*, (sup. lipn).
3. C. Zimmensen, *St. Jannitschen, Plaste und Kautschuk*, **15**, 84 (1968).
4. C. Zimmensen, *St. Jannitschen, Makromolekulare Chem.*, **134**, 47 (1970).

The Influence of Oxygen on Thermal Polymerization of Phenylacetylene

The rate of the thermal polymerization of phenylacetylene was increased in the presence of oxygen. The characterization of the reaction product was carried out by means of IR spectra, viscosity, ESR spectra and polydispersion.

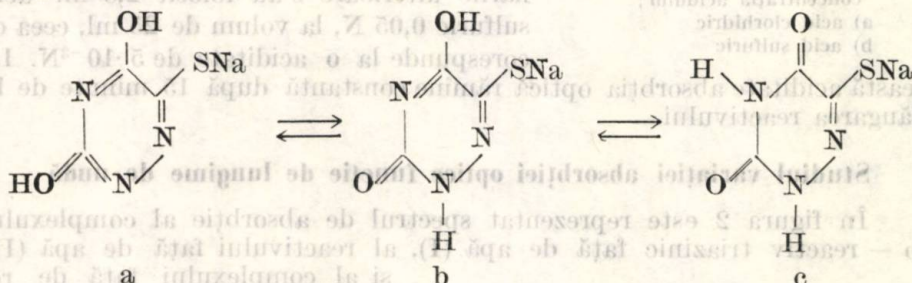
C.Z.: 543.41 : 546.77:661.631

STUDUL SPECTROFOTOMETRIC AL REACȚIEI MOLIBDENULUI CU UN DERIVAT TRIAZINIC. DETERMINAREA INDIRECTĂ A FOSFORULUI UTILIZÎND ACIDUL FOSFOMOLIBDENIC

V. DUMITRESCU, NINA DUMITRESCU*

S-a studiat spectrofotometric reacția molibdenului cu sarea de sodiu a acidului 3,5-dihidroxi-1,2,4-triazin-6-mercapto. În mediu slab acid molibdenul poate fi determinat în domeniul 1–16 $\mu\text{g/ml}$. S-a determinat indirect fosforul utilizînd acidul fosfomolibdenic. Aplicînd această metodă s-a determinat fosforul din zguri ce conțin diverse elemente.

Reactivul propus pentru determinarea spectrofotometrică a molibdenului este sarea de sodiu a 3,5-dihidroxi-6-mercapto-1,2,4-triazinei. Acest reactiv, funcție de pH, se prezintă în soluție în următoarele forme tautomere:



În mediu puternic alcalin este stabilă forma (a), în mediu slab alcalin forma (b), iar în mediu acid forma (c).

Reactivul a fost sintetizat, fiind purificat prin recristalizare. După purificare i s-a făcut analiza elementară de carbon, azot și sulf.

În determinări s-au folosit următoarele soluții:

- de molibdat de amoniu cu titru cunoscut
- de reactiv de concentrație 0,5% în apă
- de acid clorhidric și sulfuric de diferite normalități
- de fier, cobalt, mangan, nichel, wolfram, cupru, vanadiu, crom, cu titru cunoscut.

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la un spectrofotometru Beckman DB și la un spectrofotometru Specol Carl Zeiss Jena.

Influența acidității asupra absorbției optice

S-a constatat că reactivul interacționează cu o soluție de molibdat, în mediu acid, formînd un compus de culoare roșie-portocalie.

Manuscris predat redacției la data de 21 decembrie 1977

* As. dr.; As. Catedra Chimie analitică

În fig. 1 sînt reprezentate valorile absorbțiilor optice pentru diferite normalități de acid clorhidric (curba a) și acid sulfuric (curba b).

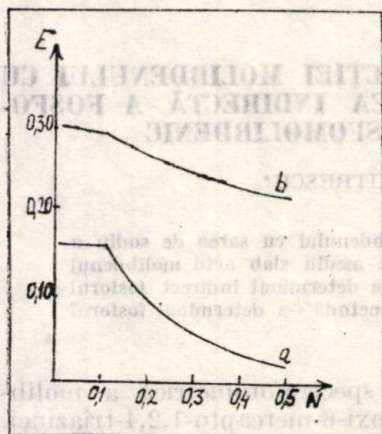


Fig. 1. Variația absorbției optice cu concentrația acidului;
a) acid clorhidric
b) acid sulfuric

această aciditate absorbția optică rămîne constantă după 15 minute de la adăugarea reactivului.

Studiul variației absorbției optice funcție de lungime de undă

În figura 2 este reprezentat spectrul de absorbție al complexului Mo — reactiv triazinic față de apă (I), al reactivului față de apă (II) și al complexului față de reactiv (III).

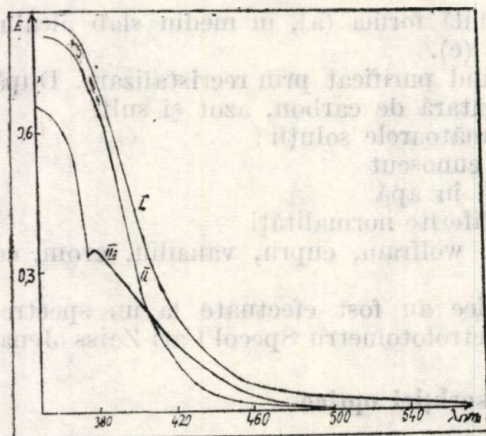


Fig. 2. Spectrul de absorbție al complexului moliden-sarea de sodiu a acidului 3,5-dihidroxi-1, 2,4-triazin-6-mercapto față de apă (I), față de reactiv (III) și al reactivului față de apă (II);

$C_{\text{Mo(VI)}} = 8 \mu\text{g/ml}$; $C_{\text{reactiv}} = 0,5 \text{ mg/ml}$

Soluțiile, ale căror absorbții optice au fost citite la lungimea de undă de 390 nm, conțin 2 ml soluție molibdat de amoniu ($200 \mu\text{g Mo(VI)}$), cantități variabile de acid clorhidric sau sulfuric, 2,5 ml soluție apoasă de reactiv 0,5% și 10 ml alcool metilic, la balon cotat de 25 ml. A fost necesară adăugarea alcoolului metilic pentru solubilizarea precipitatului format. Baloanele cotate s-au adus la semn cu apă distilată.

Din figura 1 se constată că absorbția optică este maximă și constantă în domeniul de concentrație $2 \cdot 10^{-3} - 10^{-2} \text{ N}$ și are valoare mai mare în cazul folosirii unei soluții de acid sulfuric. La acidități mai mari absorbția optică scade. În determinările ulterioare s-au folosit 2,5 ml acid sulfuric 0,05 N, la volum de 25 ml, ceea ce

corespunde la o aciditate de $5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$. La

Soluția pentru obținerea spectrului complexului Mo — reactiv triazinic, s-a obținut prin pipetarea în balon cotat de 25 ml, a 2 ml molibdat de amoniu ($200 \mu\text{g Mo}$), 2,5 ml acid sulfuric 0,05 N, 2,5 ml soluție apoasă de reactiv 0,5% și 10 ml alcool metilic. Balonul cotat s-a adus la semn cu apă distilată. Din figura 2 (curba III) se observă existența unei valori maxime a absorbției optice la lungimea de undă de 380 nm.

Dependența absorbției optice de concentrație în molibden

În tabelul 1 se prezintă valorile absorbțiilor optice ale

soluțiilor complexului de molibden la lungimile de undă de 420 nm și 390 nm.

Tabelul 1

Dependența absorbției optice de concentrația în Mo

$\mu\text{g Mo (VI)/ml}$	$A_{420}^{1\text{cm}}$	$A_{390}^{1\text{cm}}$
1	0,012	0,040
2	0,028	0,080
4	0,060	0,155
8	0,120	0,310
16	0,240	0,615

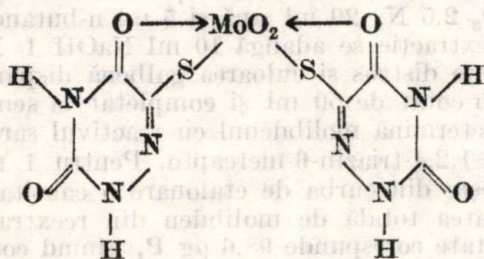
Din acest tabel se constată că metoda permite determinarea molibdenului între limitele de concentrație I — 16 $\mu\text{g Mo (VI)/ml}$. Coeficientul molar de absorbție ϵ_{390}^{390} are valoarea $3760 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ceea ce arată că sensibilitatea metodei este mai mică decât în cazul folosirii reactivilor polifenolici [1–3].

Determinarea raportului de combinare a complexului format

Raportul de combinare Mo (VI)/reactiv triazinic a fost determinat spectrofotometric, folosind metoda variațiilor continue a lui Job pentru soluții izomolare [4].

Rezultatele măsurărilor pentru soluții izomolare de molibden și reactiv de concentrații 10^{-3}M și $1,2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ sînt reprezentate în fig. 3. Din această figură rezultă că raportul molar de combinare Mo(VI)/reactiv este 1/2.

Avînd în vedere existența ionilor molibdenil (MoO_2^{2+}) în mediu acid, precum și a grupării —SNa în poziția orto față de oxigen, considerăm că compusul format are următoarea structură posibilă:



Determinarea molibdenului în prezența altor ioni

Lucrînd la lungimea de undă de 390 nm, în condițiile fixate anterior, pentru o cantitate de 8 $\mu\text{g Mo(VI)/ml}$, s-a constatat că molib-

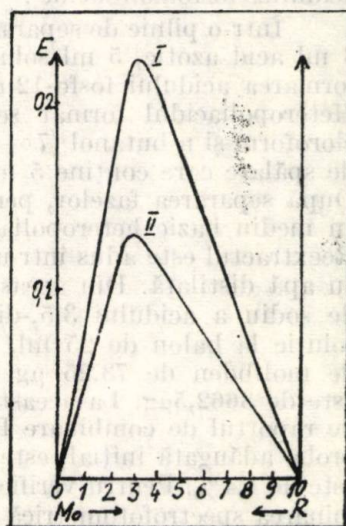


Fig. 3. Curbele Job pentru soluții izomolare de molibden și reactiv: (I) $C = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; (II) $C = 10^{-3} \text{ M}$.

denul se poate determina în prezența Fe(III) până la un raport molibden/fier de 1/1, în prezența Co(II) până la un raport de 1/2, în prezența Ni(II) până la un raport de 1/2, în prezența Mn(II) până la un raport de 1/200, în prezența W(VI) până la un raport de 1/20. Interferă în determinări Cu(II), V(IV), Cr(VI).

Determinarea indirectă a fosforului utilizând acidul fosfomolibdenic

Posibilitatea molibdenului de a forma cu fosforul în mediu acid heteropolicompuși, este aplicată la determinarea acestor elemente. Acidul fosfomolibdenic obținut este redus la albastru de molibden cu diverși reducători ca: hidrocchinonă, acid ascorbic, clorură stanoasă. Fosforul este determinat astfel prin metoda spectrofotometrică. Pentru a elimina interferența diferiților ioni, acidul fosfomolibdenic se extrage în solvenți organici ca de exemplu cloroform și n-butanol [5,6], urmată de reextracția în fază apoasă cu ajutorul unor soluții alcaline.

Pentru determinarea indirectă a fosforului am extras acidul fosfomolibdenic într-un amestec de cloroform și n-butanol (7/3). După reextracție, în mediu apos, am determinat molibdenul cu reactivul sarea de sodiu a acidului 3,5-dihidroxi-1,2,4-triazin-6-mercapto, conform modului de lucru descris anterior.

În determinări am folosit următoarele soluții:

- molibdat de amoniu 0,4 M
- fosfat biacid de potasiu cu titrul 100 μg P/ml
- acid azotic 2,5 N
- hidroxid de sodiu 1 N.

Se indică următorul mod de lucru pentru formarea și extracția acidului fosfomolibdenic:

Într-o pîlnie de separare de 100 ml se pipetează 1 ml soluție KH_2PO_4 , 3 ml acid azotic, 5 ml soluție de molibdat și 2 ml apă distilată. Are loc formarea acidului fosfo-12-molibdenic însoțită de apariția culorii galbene. Heteropoliacidul format se extrage de 2 ori cu câte 5 ml amestec de cloroform și n-butanol (7 + 3). Extractele se unesc și se spală cu o soluție de spălare care conține 5 ml HNO_3 2,5 N, 20 ml apă și 5 ml n-butanol. După separarea fazelor, pentru reextracție se adaugă 10 ml NaOH 1 N. În mediu bazic heteropoliacidul este distrus și culoarea galbenă dispăre. Reextractul este adus într-un balon cotat de 50 ml și completat la semn cu apă distilată. Din această se determină molibdenul cu reactivul sarea de sodiu a acidului 3,5-dihidroxi-1,2,4-triazin-6-mercapto. Pentru 1 ml soluție la balon de 25 ml, se găsește din curba de etalonare o cantitate de molibden de 73,25 μg . Cantitatea totală de molibden din reextract este de 3662,5 μg . La această cantitate corespunde 98,6 μg P, ținând cont de raportul de combinare P/Mo = 1/12. Intrucît cantitatea de fosfor din probă adăugată inițial, este de 100 μg , rezultă că eroarea de determinare este de 1,4%. Pentru verificare am utilizat și un alt reactiv folosit la determinarea spectrofotometrică a molibdenului și anume pentaoxibenzofenona [2]. Determinările le-am efectuat la lungimea de undă de 410 nm, la pH = 5,6 în mediu tampon acid acetic-acetat de sodiu. Am utilizat o soluție alcoolică de reactiv 0,2%. În urma calculelor efectuate, cantitatea

totală de molibden este de 3687 μg , iar cantitatea corespunzătoare de fosfor 99,2 μg .

În ambele cazuri se constată că prin aceste metode fosforul se poate determina cu o eroare mai mică de 1,5 %.

Am aplicat această metodă de determinare indirectă a fosforului, prin extracția fosfo-12-molibdatului, la analiza unei zguri sintetice cu următoarea compoziție :

Element	Ca	Mg	Al	Mn	Cr	Si	Fe	Ni	Ti	P
Procent	71	1,83	0,48	0,48	6,80	6,35	0,50	9,60	1,96	1,00

Zgura s-a dizolvat cu acid azotic concentrat la cald, soluția se filtrează pe hirtie cu porozitate mică, se spală hirtia cu apă distilată. Soluția se prinde într-un balon de 50 ml. Soluția are un conținut de 60 μg P/ml. Din această soluție se iau 2ml, se face extracția acidului fosfomolibdenic, reextracția în mediu bazic și se determină spectrofotometric cantitatea de molibden. În urma calcului s-a găsit că eroarea de determinare pentru fosfor nu este mai mare de 1,5 %. Pentru verificare am determinat conținutul de fosfor din zgură și prin metoda reducerii acidului fosfomolibdenic cu metol [7], obținând rezultate reproductibile. Metoda poate fi aplicată și la determinarea fosforului din aliaje.

Concluzii

- studiul spectrofotometric al reacției Mo(VI) cu reactivul sarea de sodiu a acidului 3,5-dihidroxi-1,2,4-triazin-6-mercapto. În mediu acid Mo(VI) poate fi determinat cu acest reactiv în domeniul de concentrație 1–16 $\mu\text{g/ml}$.
- determinarea indirectă a fosforului. Metoda se bazează pe formarea acidului fosfomolibdenic în mediu apos, extracția lui într-un amestec de cloroform și n-butanol, reextracția în mediu bazic, urmată de determinarea spectrofotometrică a molibdenului cu reactivul triazinic.
- determinarea fosforului din zguri ce conțin diferite elemente.

BIBLIOGRAFIE

1. Gr. Popa, V. Dumitrescu, Rev. Chim. Anal. 1, Nr. 4, 1971, pag. 215
2. Gr. Popa, V. Dumitrescu, N. Dumitrescu, B. Végh, Rev. Chim. 26, 1975, pag. 160.
3. H. Buchwald, E. Richardson, Talanta, 9, 1962, pag. 631.
4. P. Job, Ann. Chim. 10, 1928, pag. 113.
5. K. Sugawara, S. Kamamori, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1961, pag. 258.
6. I. P. Alimarin, F. P. Sudakov, V. Klitina, Uspehi Himii, 34, 1965, pag. 1368.
7. Burton, Riley, Mikrochim. Acta, 5, 1956, pag. 1350.

The Spectrophotometric Study of Molybdenum Reaction with a Triazin Derivative. The Indirectly Determination of Phosphorus Using the 12-Molybdophosphate Acide.

The reaction of molybdenum with triazin reagent 3,5-dihydroxy-1,2,4-triazin-6-mercapto, sodiumsalt, has been studied spectrophotometrically. In the weakly acid medium, the molybdenum can be determined in the 1–16 $\mu\text{g/ml}$ range. The phosphorus has been determined indirectly by means formation of 12-molybdophosphateacide.

folosă de molibden este de 3687 μ , iar cantitatea corespunzătoare de fosfor 99.3 μ .

În ambele cazuri se constată că prin aceste metode fosforul se poate determina cu o eroare mai mică de 1.5%.

Am aplicat această metodă de determinare indirectă a fosforului prin extracția fosfo-12-molibdatului în analiza unei serii sintetice cu următoarea compoziție:

Element	Ca	Mg	Al	Mn	Cr	Si	Fe	Ni	Ti	P
Procent	71	1.83	0.48	0.48	0.80	0.33	0.50	0.80	1.90	1.00

Știrea s-a dizolvat în acid azotic concentrat la cald, soluția se diluează pe rând cu porțiunile mici, se spală puțin cu apă distilată. Soluția se gătește într-un balon de 50 ml, soluția are un conținut de 60 μ P/ml. Din această soluție se au 2 ml, se face extracția acidului fosfomolibdic, reziduul în media bazei și se determină spectrofotometric cantitatea de molibden. În urma calculului s-a găsit că eroarea de determinare pentru fosfor nu este mai mare de 1.5%. Pentru verificare am determinat conținutul de fosfor din xant și prin metoda tehnicii acidului fosfomolibdic cu un model [7] obținând rezultate reproduse. Metoda poate fi aplicată și la determinarea fosforului din aliaje.

Concluzii

- studiul spectrofotometric al reacției Mo(VI) cu reactivul sare de sodiu a acidului 3,5-dihidroxi-4,2,4-triazin-6-mercapt, în mediu acid Mo(VI) poate fi determinat cu o eroare relativă în domeniul de concentrație 1-16 μ g/ml.
- determinarea indirectă a fosforului. Metoda se bazează pe formarea acidului fosfomolibdic în mediu acid, extracția lui într-un amestec de cloroform și n-butanol, reziduul în media bazei, urmărirea de determinarea spectrofotometrică a molibdenului cu reactivul triazinol.
- determinarea fosforului din xant cu conțin diferite elemente.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Popov, N. Dumitrescu, Rev. Chim. Anal. 1, Nr. 4, 1971, pag. 215.
2. G. Popov, N. Dumitrescu, N. Dumitrescu, B. Vegh, Rev. Chim. 20, 1975, pag. 180.
3. W. Buchwald, E. Kamenetzky, Tetrahedron 9, 1963, pag. 641.
4. R. J. Lee, Ann. Chim. 10, 1934, pag. 113.
5. R. Sugawara, S. Kamenetzky, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1961, pag. 338.
6. J. P. Alvarado, E. P. Sandoval, Y. Kikuchi, J. Chem. Soc. Japan, 34, 1965, pag. 1368.
7. Bureau, Russ. Metrochem. Acta, 5, 1956, pag. 1350.

The spectrophotometric study of molybdenum reaction with a triazin-6-mercapt, sodium salt, has been studied spectrophotometrically in the weakly acid medium. The molybdenum can be determined in the 1-16 μ g/ml range. The phosphorus has been determined indirectly by means of formation of 12-molybdophosphate.

C.Z.: 543.41:546.49.33

STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC AL REACȚIEI MERCURULUI (II) CU SAREA DE SODIU A ACIDULUI *p*-NITROFENILDIAZOAMINOAZO-BENZEN-*p*'-SULFONIC

A. F. DĂNEȚ, MIHAELA TIRON *

S-au trasat spectrele în vizibil și ultraviolet ale *p*-nitrofenildiazoaminoazobenzen-*p*'-sulfonatului de sodiu la diferite valori ale pH-ului. Pe baza acestora s-a determinat constanta de stabilitate a grupării $-\text{NH}-$, din gruparea diazoamino, care are valoarea de $109,45$. Mercurul (II) formează cu reactivul complecși stabili cu raportul de combinare $\text{Hg(II)}/\text{reactiv}$ de $1/2$ și o valoare a constantei de stabilitate de aproximativ $10^{21,5}$. Reactivul studiat permite determinarea mercurului (II) în domeniul $0,2-4,8 \mu\text{g Hg(II)}/\text{ml}$, coeficientul molar de absorbție optică fiind de $4,06 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. S-a lucrat în mediu de 50 % etanol și 0,02 M acetat de sodiu, la pH 7,5–9. Interferă ioni: Ag(I) , Mn(II) , Fe(II) , CN^- , SCN^- , Br^- , I^- și S^{2-} .

Prin nocivitatea sa mercurul este un poluant major al mediului. Pentru controlul poluării sînt necesare metode analitice sensibile și selective, care să fie aplicabile pe un număr cît mai mare de tipuri de probe. Metodele analitice bazate pe utilizarea reactivilor organici își găsesc o largă aplicație în acest scop. Din marile număr de reactivi organici propuși pentru determinarea mercurului [1, 2, 3] puțini și-au găsit o aplicabilitate mai largă și aceasta din cauză că nu sînt satisfăcători sub aspectul selectivității sau sensibilității. Printre cei mai utilizați reactivi se numără ditizona [4, 5] difenilcarbazona [6] și dietilditiocarbamatul de sodiu [7].

Gruparea de atomi diazoamino reacționează foarte selectiv cu ioni de mercur (II). Pînă în prezent s-a studiat puțin reacția mercurului cu compuși ce conțin în moleculă acest tip de grupare [8, 9]. În această lucrare ne propunem să facem un studiu al reacției mercurului (II) cu sarea de sodiu a acidului *p*-nitrofenildiazoaminoazobenzen-*p*'-sulfonic. Reactivul a fost sintetizat după rețeta dată de Lukin și colaboratorii [10]. Puritatea reactivului a fost verificată prin cromatografie pe hîrtie, folosind ca dezvoltanți un amestec de alcool etilic, alcool butilic și apă și un amestec de hidroxid de amoniu ce conține sulfat de amoniu.

Parte experimentală

Reactivi

Soluții de HgCl_2 și $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ cu titrul de $100 \mu\text{g Hg(II)/ml}$ preparate din soluții de HgCl_2 și $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, în apă distilată și respectiv acid azotic $0,5 \text{ N}$, cu titrul de $500 \mu\text{g Hg(II)/ml}$, prin diluarea acestora. Soluțiile de mercur (II) cu titrul de $100 \mu\text{g Hg(II)/ml}$ au fost preparate săptăminal, avînd în vedere restricțiile impuse de conservarea soluțiilor diluate de mercur (evitarea pierderilor de mercur (II) prin reducere la Hg(I) și Hg(0) favorizată de diverse impurități, sau absorbția pe pereții vaselor de laborator).

Soluție de reactiv $0,025\%$ în amestec etanol-apă, $40/60$, în volume.

Soluție de acetat de sodiu 2 M .

Aparate

Spectrele de absorbție optică au fost trasate la spectrofotometrul Specord UV-VIS, iar determinările de absorbție optică la lungime de undă fixă au fost efectuate la spectrofotometrele VSU-2G și Spekol, Carl Zeiss Jena, utilizînd cuve de 1 cm cu excepția cazurilor cînd se fac alte mențiuni. Determinările de pH au fost efectuate cu pH-metrul Tacussel tip TS 60/N 1.

Modul de lucru

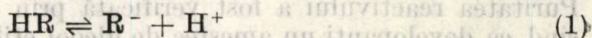
În baloane cotate de 25 ml se pipetează soluția ce conține ionul de mercur (II) și $0,5 \text{ ml}$ soluție de acetat de sodiu 2 M . Se introduce 10 ml alcool și soluția de reactiv (6 ml în cazul metodei de determinare a mercurului propusă). Se aduce balonul cotat la semn cu apă distilată. Măsurătorile de absorbție optică se fac față de o probă martor ce nu conține mercur.

Rezultate și discuții

Echilibrele din soluție ale reactivului în funcție de pH.

În fig.1 se prezintă spectrele de absorbție ale reactivului în funcție de pH, în mediu de 11% alcool. Din figură se poate vedea că reactivul are maxime de absorbție la 548 și 277 nm în mediu bazic, la 425 și 242 nm în mediu neutru și la 345 nm în mediu acid. De asemenea apar două puncte izosbestice clare la 257 și 473 nm și unul mai puțin clar la 378 nm . Acesta din urmă este determinat de echilibrul ce apare între speciile formate în mediu acid și neutru și este mai puțin clar deoarece în mediu acid reactivul se descompune parțial. Considerăm că în mediu acid are loc o protonare a grupării $-\text{NH}-$ din gruparea diazoamino și o disociere a ei în mediu bazic.

Dacă notăm ionul *p*-nitrofenildiazoaminoazobenzen-*p'*-sulfonic cu HR, atunci putem scrie următorul echilibru ce are loc în mediu bazic :



caracterizat de următoarea constantă de stabilitate :

$$K_{\text{HR}} = \frac{[\text{R}^-][\text{H}^+]}{[\text{HR}]} \quad (2)$$

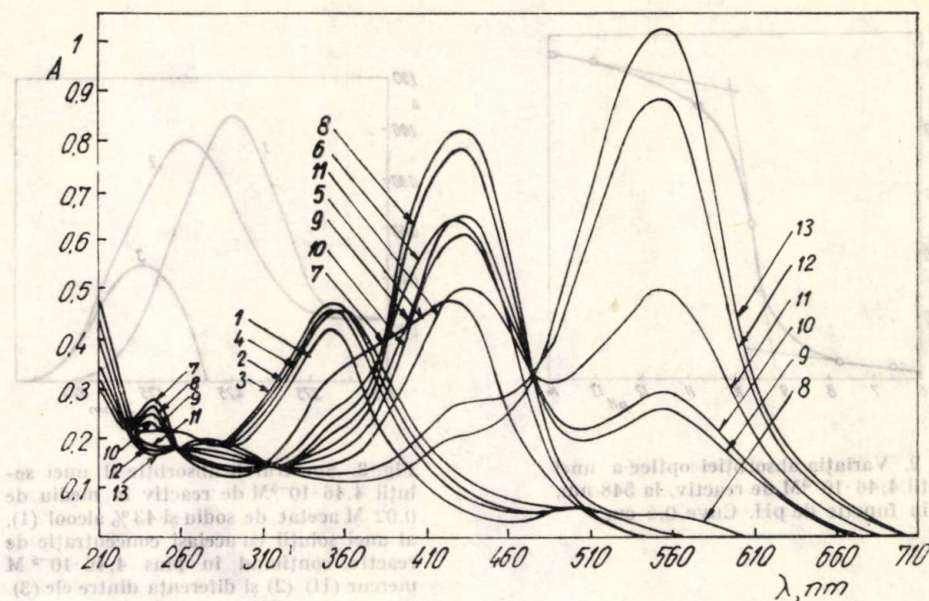


Fig. 1. Spectrele de absorbție ale unor soluții $4,46 \cdot 10^{-5}$ M de reactiv în mediu de 11% etanol cu următoarele pH-uri: 1) 1,12, 2) 1,50, 3) 1,71, 4) 2,12, 5) 2,75, 6) 3,20, 7) 5,61, 8) 6,56, 9) 9,42, 10) 9,54, 11) 9,60, 12) 10,83 și 13) 13,00. Cuve 0,5 cm.

În figura 2 se prezintă variația absorbției optice a unei soluții $4,46 \cdot 10^{-5}$ M de reactiv la 548 nm, în funcție de pH-ul acesteia.

Pornind de la relația (2) putem scrie:

$$\log K_{HR} = \text{pH} + \log \frac{[HR]}{[R^-]} \quad (3)$$

deci valoarea $\log K_{HR}$ este egală cu valoarea pH-ului pentru care $[HR] = [R^-]$ și pe care am determinat-o grafic din fig. 2. $\log K_{HR}$ are valoarea 9,45.

Spectrele de absorbție ale reactivului și complexului de mercur

În fig. 3 se prezintă spectrul de absorbție al unei soluții $4,46 \cdot 10^{-5}$ M de reactiv în mediu 0,02 M acetat de sodiu și 43% alcool (curba 1), spectrul de absorbție al unei soluții ce are aceeași concentrație de reactiv și conține în plus o cantitate de mercur (II) de două ori mai mare decât cea necesară formării complexului cu raportul de combinare $\text{Hg(II)}/\text{reactiv}$ de 1/2 (curba 2) și diferența dintre ele (curba 3). Din figură se poate vedea că reactivul are maximum de absorbție la 425 nm, complexul de mercur la 456 nm, iar diferența maximă este la 494 nm, lungime de undă la care s-au efectuat determinările ulterioare de absorbție optică.

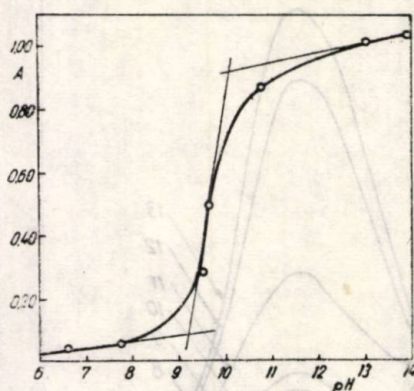


Fig. 2. Variația absorbției optice a unei soluții $4,46 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ de reactiv, la 548 nm, în funcție de pH. Cuve 0,5 cm.

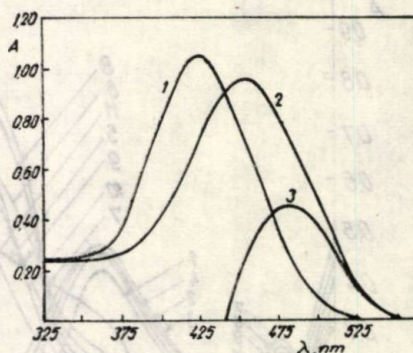


Fig. 3. Spectrul de absorbție al unei soluții $4,46 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ de reactiv în mediu de 0,02 M acetat de sodiu și 43 % alcool (1), al unei soluții cu aceeași concentrație de reactiv, conținând în plus $4,46 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ mercur (II) (2) și diferența dintre ele (3). Cuve 0,5 cm.

Variația absorbției optice a complexului de mercur în funcție de pH

În fig. 4 se prezintă variația absorbției optice a complexului de mercur, la 494 nm, în funcție de pH-ul soluției. Soluțiile au fost preparate ca la modul de lucru dat. Concentrația de mercur este de $1,99 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, a reactivului de $1,34 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, iar concentrația de alcool de 50%. Determinările de pH s-au făcut etalonind pH-metrul față de o soluție tampon ce conține 50% alcool [11]. Obținerea întregii game de pH studiate s-a realizat adăugând soluții de hidroxid de sodiu sau de acid azotic la mediul de reacție. Măsurătorile de absorbție optică s-au efectuat față de o probă martor ce nu conține mercur (II), cu o aceeași valoare a pH-ului. Se constată că absorbția optică a complexului rămâne constantă între pH 7,5–9.

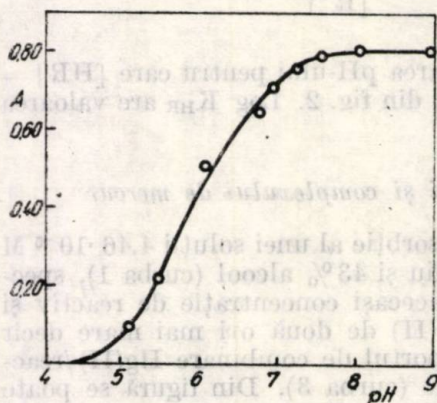


Fig. 4. Variația absorbției optice a complexului de mercur la 494 nm în funcție de pH

Influența cantității de acetat de sodiu, a cantității de alcool și a timpului asupra absorbției optice a complexului de mercur.

În general s-a lucrat în mediu de 0,02 M acetat de sodiu. Cantități mai mari de acetat de sodiu duc la o scădere pronunțată a absorbției optice, soluția devenind opalescentă. Nu credem că este vorba de o com-

petiție între ionii de acetat și reactiv pentru ionul de mercur (II), deoarece cel mai stabil compus format de ionul de acetat cu ionul de mercur (II), $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, are constanta de formare 8,43, iar constanta de formare a compusului de mercur cu reactivul este mult mai mare. Este necesar un conținut de minimum 40% alcool în mediul de reacție, pentru a menține în soluție complexul de mercur format. Cantități de până la 65% alcool nu influențează absorbția optică a complexului. Cantități mai mari duc la o precipitare a acetatului de sodiu din mediul de reacție. Este indicat de a se păstra o anumită ordine de adăugare a reactivilor și anume: soluția ce conține ionul de mercur (II), soluția de acetat de sodiu, alcoolul, reactivul. Absorbția optică a complexului format se stabilizează după 10 minute de la amestecarea reactivilor, rămâne apoi practic constantă timp de mai mult de 20 de minute, iar în continuare descrește în timp. Determinarea absorbției optice a probelor se face după 15 minute. Este necesar ca determinările să se facă la lumină mai puțin intensă. Lumina solară directă descompune în mod accentuat complexul.

Variația absorbției optice cu concentrația de mercur

Se obține o dependență liniară a absorbției optice a probelor în funcție de concentrația de mercur (II) în domeniul 0,2–4,8 $\mu\text{g Hg(II)/ml}$. Coeficientul molar de absorbție optică are valoarea $4,06 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Este suficient un exces de trei ori de reactiv, față de cantitatea stoechiometrică, pentru complexarea practic totală a mercurului.

Determinarea mercurului în prezența altor ioni

La studiul influenței unor ioni asupra determinării mercurului cu reactivul studiat, s-a lucrat conform modului de lucru dat. Cationii s-au utilizat sub formă de azotați sau sulfati, iar anionii ca săruri ale lor cu metalele alcaline. Am considerat că un ion nu interferează, atunci când la raportul ion/ Hg(II) maxim admis avem o eroare la determinarea concentrației de mercur mai mică de 3%.

Metalele alcaline, Be(II) , Mg(II) , Ni(II) , Co(II) și tartratul nu interferează pentru raporturi ion/ Hg(II) de 100 și Cl^- până la un raport de 30. Ionul de argint interferează formînd un complex cu reactivul. Ionii Mn(II) , Fe(II) , CN^- , SCN^- , Br^- , I^- și S^{2-} interferează.

Determinarea raportului de combinare mercur (II)/reactiv

Raportul de combinare al compusului de mercur cu reactivul a fost determinat folosind metoda titrării spectrofotometrice. În fig. 5 se prezintă spectrele soluțiilor obținute la titrarea spectrofotometrică a $1,11 \cdot 10^{-5}$ moli reactiv cu mercur (curbele 1, 2, -, 4, 5, 6, 7 și 8) și variația absorbției optice la 486 nm cu raportul $\text{Hg(II)}/\text{reactiv}$ (curba mai îngroșată). Se poate constata că se formează un compus cu raportul de combinare $\text{Hg(II)}/\text{reactiv}$ de 1/2. Deși este probabilă și formarea compusului cu raportul de combinare 1/1, din aspectul spectrelor obținute și din existența bine conturată a unui singur punct izosbestic, tragem concluzia că acesta se formează în foarte mică măsură.

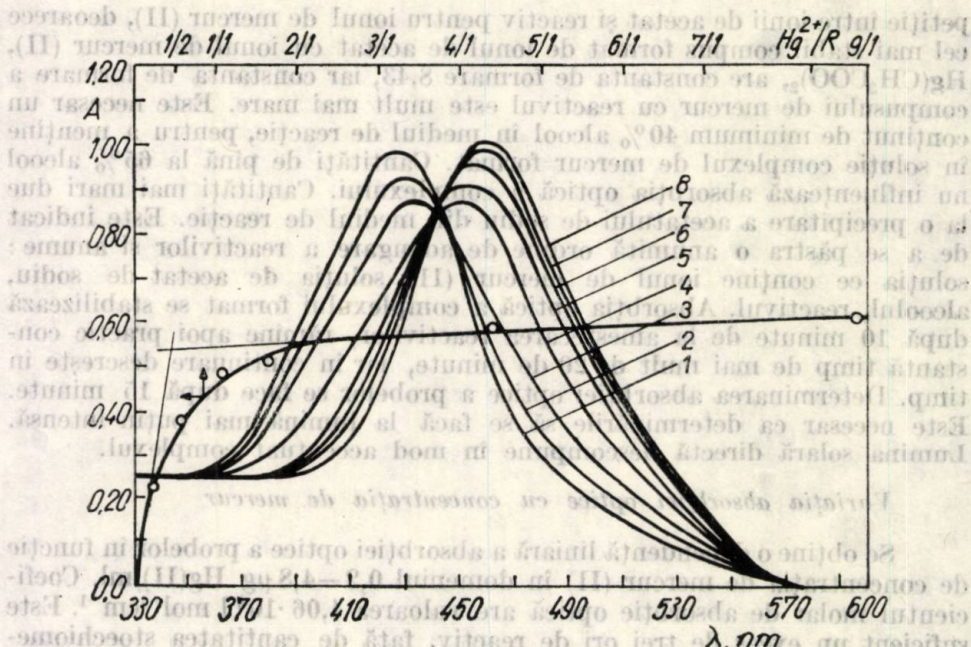
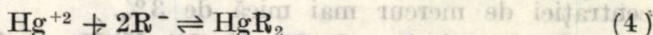


Fig. 5 Spectrele soluțiilor obținute la titrarea spectrofotometrică a $1,11 \cdot 10^{-6}$ moli reactiv cu următoarele cantități de mercur (II), în $\text{moli} \cdot 10^{-6}$: 1) 0, 2) 0,12, 3) 0,25, 4) 0,62, 5) 1,24, 6) 2,48, 7) 4,46, 8) 9,92. Curba îngroșată reprezintă variația absorbției optice la 486 nm în funcție de raportul $\text{Hg(II)}/\text{reactiv}$ reprezentat în partea de sus a graficului. Cuve 0,5 cm.

Determinarea constantei de stabilitate a complexului de mercur.

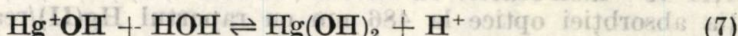
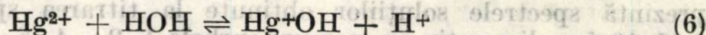
Considerăm că formarea complexului de mercur (II) cu reactivul studiat are loc conform echilibrului:



cu constanta de formare:

$$K_{\text{HgR}_2} = \frac{[\text{HgR}_2]}{[\text{Hg}^{+2}][\text{R}^-]^2} \quad (5)$$

S-a determinat valoarea K_{HgR_2} din influența pH-ului asupra formării complexului, aplicând metoda Colleter [12]. Ionul de mercur (II) hidrolizează în mediu apos, conform următoarelor echilibre:



În calculele efectuate s-au luat în considerare atât valorile constantelor de hidroliză ale ionului de mercur, cât și constanta de disociere a reactivului. Valorile constantelor de echilibru ale reacțiilor (6) și (7) sînt raportate în literatura de specialitate numai pentru apă [13]. Luînd în calcul acest valori s-a determinat o valoare aproximativă a constantei de sta-

bilitate a complexului. Datele experimentale și valorile constantei de stabilitate calculate sînt prezentate în tabelul 1.

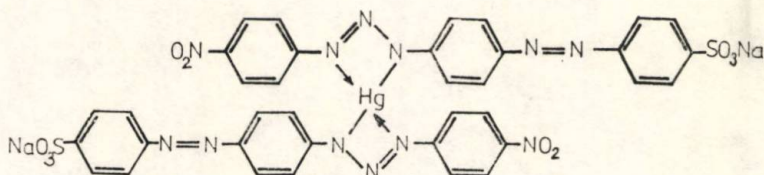
Tabelul 1
Valorile pH-ului, ale concentrației complexului de mercur și
ale $\log K_{\text{HgR}_2}$ calculate.

pH	$[\text{HgR}_2] \cdot 10^{-5} \text{M}$	$\log K_{\text{HgR}_2}$
7,0	1,80	21,59
6,5	1,55	21,18
6,0	1,11	21,60
Valoare medie		$\log K_{\text{HgR}_2} = 21,46$

Concluzii

S-a determinat constanta de stabilitate a grupării NH_2 din p-nitrofenildiazoaminoazobenzen-p'-sulfonat de sodiu care are valoarea de $10^{9,45}$. Mercurul (II) formează cu acest reactiv un compus cu raportul de combinare $\text{Hg(II)}/\text{reactiv}$ de 1/2 solubil în mediu apă-etanol. Constanta de stabilitate a complexului are o valoare de aproximativ $10^{21,5}$. Metoda de determinare a mercurului propusă permite determinarea acestuia cu o bună sensibilitate.

Propunem pentru complexul format de mercur (II) cu reactivul studiat următoarea formulă :



Aceasta prin analogie cu unii complecși ai mercurului cu derivați diazoamino, a căror sinteză și caracterizare este raportată în literatura de specialitate [14, 15].

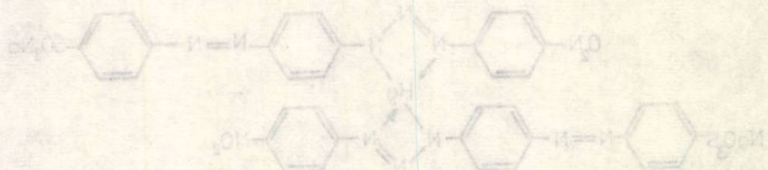
BIBLIOGRAFIE

1. Chilov, S., *Talanta*, 22 (1975) 205.
2. Sandell, E. B., „Colorimetric Determination of Traces of Metals”, Interscience, New York, 1959, p. 621.
3. Gladișev, V. P., Levitzkaya, C. A., Filipova, L. M., „Analiticeskaia Khimia Rtutii”, Izdatel'stvo Nauka, Moscova, 1974.
4. Ackermann, G., Angermann, W., Fresenius' Z. Anal. Chem., 250 (1970) 353.
5. Litman, R., Williams, E. T., Finston, H. L., *Analyt. Chem.*, 49, (1977), 983.
6. Tadao Okutami, Satori Utsumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40 (1967) 1386.
7. Hakila, E. A., Waterbury, G. R., *Analyt. Chem.*, 32 (1960) 1340.
8. Chavanne, P., Geronimi, Cl., *Analyt. Chim. Acta*, 19 (1958) 442.
9. Popa, Gr., Dăneș, A. F., Popescu, M., *Talanta*, 25 (1978) 546.
10. Lukin, A. M., Karanovich, G. G., Petrova, G. G., *Trduy Vsesoyuz. Nauch-Issledovatel. Inst. Khim. Reaktivov*, 23 (1959) 55. *Chem. Abstr.*, 54 (1960) 24117

11. Perrin, D. D. și Dempsey, B., „Buffer for pH and Metal Ion Control” London, Chapman and Hall, 1974 p. 89.
12. Colleter, J. C., *Ann. Chim. (France)*, (1960) 415.
13. Hietanen, S., Sillén, L. G., *Acta Chem. Scand.*, 6 (1952) 747.
14. Ershova, T. V., Rukhadze, E. G., Terentev, A. P., *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 59.
15. Terentev, A. P., Ershova, T. V., Rukhadze, E. G., *ibid.*, 36 (1966) 1046.

Spectrophotometric Study on the Reaction of Mercury (II) with Sodium p-nitrophenyldiazoaminoazobenzene-p'-sulphonate

Both VIZ and UV spectra of sodium p-nitrophenyldiazoaminoazobenzene p'-sulphonate were recorded at different pH values. According to these data, the stability constant of the $-NH-$ in diazoamino group has a value of $10^{9.46}$. Mercury (II) forms stable complexes with the reagent, complexes which have a Hg(II)/reagent combination ratio of 1/2 and a stability constant of about $10^{21.5}$. The studied reagent allows a mercury determination within a range of 0.2–4.8 μg Hg(II)/ml, the molar absorption coefficient being $4.06 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. The measurements were carried out in a 50% ethanol and 0.02 M sodium acetate medium at pH values between 7.5–9. The interfering ions are: Ag(I), Mn(II), Fe(II), CN^- , SCN^- , Br^- , I^- and S^{2-} .



BIBLIOGRAPHIE

1. Collet, J. C., *Ann. Chim. (France)*, 1960, 415.
2. Hietanen, S., Sillén, L. G., *Acta Chem. Scand.*, 6 (1952) 747.
3. Ershova, T. V., Rukhadze, E. G., Terentev, A. P., *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 59.
4. Terentev, A. P., Ershova, T. V., Rukhadze, E. G., *ibid.*, 36 (1966) 1046.
5. Perrin, D. D. și Dempsey, B., „Buffer for pH and Metal Ion Control” London, Chapman and Hall, 1974 p. 89.
6. Colleter, J. C., *Ann. Chim. (France)*, (1960) 415.
7. Hietanen, S., Sillén, L. G., *Acta Chem. Scand.*, 6 (1952) 747.
8. Ershova, T. V., Rukhadze, E. G., Terentev, A. P., *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 59.
9. Terentev, A. P., Ershova, T. V., Rukhadze, E. G., *ibid.*, 36 (1966) 1046.
10. Perrin, D. D. și Dempsey, B., „Buffer for pH and Metal Ion Control” London, Chapman and Hall, 1974 p. 89.

C. Z.: 543.54.004

**STUDIUL TEORETIC PRIVIND OPTIMIZAREA FUNCȚIILOR ANALITICE
ÎN ANALIZA CANTITATIVĂ CROMATOGRAFICĂ**

V. DAVID, S. MOLDOVEANU*

În acest articol se discută criteriile generale de alegere a unei funcții care să caracterizeze cel mai bine un semnal experimental. De aici a rezultat importanța ca pentru valori exacte $\{x_i, y_i\}$ ale semnalului să se utilizeze mai multe puncte experimentale în care să se verifice funcția. Erorile introduse sînt discutate iar metodele de minimizare a acestora pentru obținerea unor informații exacte sînt descrise cu ajutorul unui algoritm general.

Pentru obținerea informației în cromatografie privind analiza cantitativă a semnalului, este necesară determinarea exactă a ariei de sub semnalul cromatografic față de o linie de bază. Pentru aceasta se utilizează mai multe metode: metoda triunghiului, metoda normării înălțimilor, metoda cu ajutorul funcțiilor analitice. Fiecare metodă este adecvată numai în anumite condiții cînd erorile introduse se pot cunoaște. Aceste erori pot fi cauzate de:

- a) O descriere matematică inexactă a problemei (de exemplu, datele inițiale nu sînt exacte);
- b) Metoda utilizată nu este cea mai bună; de exemplu metoda triunghiului nu este aplicabilă în cazul analizei picurilor asimetrice desimetrizate, metoda normării înălțimilor se utilizează numai pentru picuri metrice de aceeași semilățime, etc.
- c) Inevitarea operațiilor de trunchiere la intrarea datelor în calculator, la efectuarea operațiilor aritmetice și la ieșirea lor (este cazul analizei cromatografice automate). În cromatografie doar primele două erori au importanță.

Utilizarea funcțiilor analitice la obținerea informației în cromatografie implică obținerea cîtorva valori experimentale exacte: înălțimea y_0 , parametrul de reținere x_0 și semilățimea $\Delta x_{1/2}$. Aceștia sînt parametrii picului. Există doar trei puncte experimentale care sînt utilizate în analiză. Important este ca și restul punctelor experimentale să se suprapună peste curba sintetică. Așa cum reiese din fig. 1 există mai multe funcții analitice cu proprietatea de a trece prin cele trei puncte A, B și C.

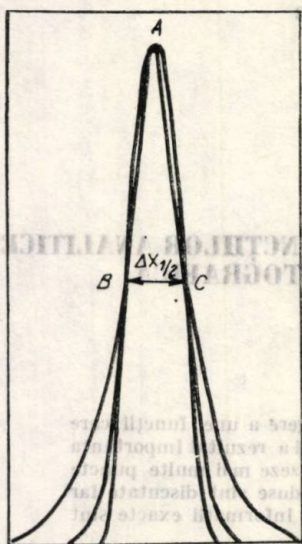


Fig. 1

Funcțiile analitice cele mai importante utilizate în ajustarea curbelor experimentale simetrice² sînt :

$$y_G = y_0 \exp \left[-4 \left(\frac{x - x_0}{\Delta x_{1/2}} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (1)$$

$$y_C = \frac{y_0}{1 + \left[\frac{2(x - x_0)}{\Delta x_{1/2}} \right]^2} \quad (2)$$

$$y = \lambda y_G + (1 - \lambda) y_C \quad (3)$$

Iar pentru curbele asimetrice² :

$$y_a = y_0 \exp \left\{ - \left[\frac{1}{a} \ln \left(1 + 2a \frac{x - x_0}{\Delta x} \right) \right]^2 \ln 2 \right\} \quad (4)$$

Analiza erorilor în determinarea parametrilor picurilor.

Să considerăm un set de valori experimentale $\{x_i, y_i\}$ care în limita preciziei vor fi considerate valorile reale ale semnalului. Fie p_j^* estimările parametrilor picului. Cu ajutorul acestora construim un set de valori sintetice $\{x_i, y_i^*\}$. Atunci, eroarea limită în determinarea funcției va fi :

$$(E(y^*)) = \max |y_i - y_i^*| \quad (5)$$

unde :

$$y_i^* = y(x_i^*, \Delta x_{1/2}^*, y_0^*), \quad x \equiv x^*$$

Cum y este o funcție continuă și derivabilă de argumentele sale, din formula lui Lagrange vom obține :

$$y - y^* = \sum_j \left[\frac{\partial y}{\partial p_j} \right]_{p_j^* + \theta(p_j - p_j^*)} \cdot (p_j - p_j^*) \quad (6)$$

iar

$$\{p_j\} = \{x_0, \Delta x_{1/2}, y_0\}$$

Relația (5) va deveni :

$$E(y^*) = \max \left| \sum_j \left[\frac{\partial y}{\partial p_j} \right] (p_j - p_j^*) \right| \quad (7)$$

Vom defini ca cea mai bună estimare a parametrilor p_j^* , atunci cînd :

$$E(A^*) \leq \varepsilon \tag{8}$$

A fiind aria de sub semnal iar ε — eroarea cerută de metodă. În acest e condiții :

$$p_j^* \simeq p_j$$

Definiția de mai sus este echivalentă cu alegerea celei mai bune funcții y_1 pentru ajustarea picului.

Eroarea relativă a unei determinări se definește ca :

$$E_r(A^*) = \frac{E(A^*)}{A} \cdot 100\% \tag{9}$$

Atunci cînd alegerea funcției este optimă dar avem erori de tip a) putem serie parametrii estimați ca fiind parametrii reali ajustați de o abatere :

$$p_j^* = p_j \pm e \tag{10}$$

Eroarea e pentru o citire manuală a picului este de cel mult 0,25 mm iar pentru o ieșire digitală a valorilor picului ea este mult mai mică încît ea nu afectează rezultatul analizei cantitative. De exemplu, în tabelul 1 s-au dat erorile relative la determinarea ariei unui pic de parametrii : $\Delta x_{1/2} = 1$ cm, $y_0 = 10$ cm, funcție de eroarea e .

Unde :

$$e_r(A^*) = \frac{e}{\Delta x_{1/2}} \cdot 100\% \tag{11}$$

$$\Delta x_{1/2}^* = \Delta x_{1/2} \pm e \tag{12}$$

$$y_0^* = y_0$$

Tabelul 1

$e(\text{mm})$	$E(y^*)$ cm	$e_r(A^*)$
0,10	0,639	1 %
0,15	0,921	1,5 %
0,20	1,179	2,0 %
0,25	1,417	2,5 %

Atunci cînd alegerea funcției nu este cea mai bună, nefiind îndeplinită condiția (8), estimarea parametrilor y_0 și $\Delta x_{1/2}$ se face cu o abatere de la valorile reale, adică :

$$y_0^* = y_0 \pm \tau_1 \tag{13}$$

$$\Delta x_{1/2}^* = \Delta x_{1/2} \pm \tau_2 \tag{14}$$

Eroarea limită în determinarea ariei unui pic Gauss va fi :

$$E(A^*) = |A^* - A| = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right)^{1/2} \cdot |y_0^* \Delta x_{1/2}^* - y_0 \Delta x_{1/2}| \quad (15)$$

Estimarea optimă a parametrilor ($p_j^* \equiv p_j$) se face cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate. Această metodă de optimizare este ușor aplicabilă funcțiilor (1), (2) și (3)³. În cazul curbelor asimetrice se utilizează mai multe puncte experimentale în afara punctelor B și C; pentru diferite valori ale setului $\{x_i, y_i\}$ se obțin valori diferite ale parametrului de asimetrie a . Optimul lui a corespunde unui minim al $E(y^*)$:

$$\{x_i, y_i\} \rightarrow \{a_i\}$$

Dacă : $E(y^*) = \text{constant}$, x_i se poate lua în B și C .

$E(y^*) = \text{variabil} \Rightarrow \exists \{x_i, y_i\}$ încît $E(y^*) = \text{minim}$. Atunci :

$$a_{\text{optim}} = a_j$$

Există posibilitatea rafinării parametrilor p_j^* utilizînd relația (6) scrisă în forma :

$$y_i - y_i^* = y_i'(p_j^*)(p_j - p_j^*) \quad (16)$$

$$y_i = y_{\text{exp},i} \quad (17)$$

În care :

$$y_i^* = y_i(p_j^*)$$

$$\{p_j^*\}_{\text{inițial}} = \{p_j\}_{\text{experimental}}$$

Dacă se iau $\{x_i, y_i\}$ din linia de bază, atunci :

$$p_j - p_j^* = -y_i(p_j^*)/y_i'(p_j^*) \quad (18)$$

Procedeu iterativ (18) se va opri atunci cînd :

$$|p_j - p_j^*| \leq \varphi \quad (19)$$

unde φ este un factor de toleranță.

BIBLIOGRAFIE

1. N. S. Bakhalov, Numerical methods, Mir, Moskwa, (1977).
2. R. D. B. Fraser, E. Susuki, Anal. Chem. 41, p. 37, (1969).
3. V. David, S. Moldoveanu, Buletin IPB, nr. 1, (1979).

A Theoretical Study Concerning the Optimization of the Analytical Functions in the Chromatographic Quantitative Analysis

This paper is concerned with the general criteria of choosing a function so that to characterize an experimental signal the best way. Thence there resulted the necessity that, for exact values $\{x_i, y_i\}$ of the signal, several experimental points which verify the function to be used. The errors introduced are discussed and the minimization methods of these errors, in order to obtain exact information, are described by means of a general algorithm.

INGINERIE CHIMICĂ

C.Z.: 543.257.1

L'ÉTUDE CHRONOPOTENTIOMÉTRIQUE DE L'ION Cd^{2+} DANS LES NITRATES ALCALINS FONDUS

T. VIȘAN, S. STERNBERG, LILIANA APĂTEANU*

La chronopotentiométrie a été employée pour étudier la réduction cathodique des ions Cd^{2+} à une électrode de platine dans NaNO_3 et KNO_3 — sels fondus.

On a mis en évidence deux ondes, qui ont été attribuées au dépôt du Cd métallique et à la réduction électrochimique de l'oxyde de cadmium (CdO) qui se forme rapidement sur la surface de la cathode, par suite de la présence de l'ion nitrate NO_3^- .

On a évalué les coefficients de diffusion de l'ion Cd^{2+} dans NaNO_3 et respectivement KNO_3 fondu, à une température constante de 400°C.

Introduction

L'étude électrochimique de l'ion Cd^{2+} dans des sels fondus a été réalisée par la méthode chronopotentiométrique, spécialement dans des halogénures : dans l'eutectique LiCl-KCl [1,2], dans NaCl [3], KCl [3] et NaCl-KCl [4]. Il y en a relativement peu des études chronopotentiométriques dans des nitrates fondus et on a utilisé seulement des eutectiques binaires comme par exemple $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ [5,6] et $\text{KNO}_3\text{—Ca(NO}_3)_2$ [7] ou de l'eutectique ternaire $\text{LiNO}_3\text{—NaNO}_3\text{—KNO}_3$ [8].

Le déchargement cathodique de l'ion Cd^{2+} dans $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ a été aussi mis en évidence par d'autres méthodes : par polarographie avec une électrode à gouttes de mercure [9] ou par une méthode potentiostatique — voltamétrie avec variation linéaire du potentiel [6, 10]. Il est bien connu que les nitrates fondus sont des milieux fortement oxydantes. La détermination des coefficients de diffusion du Cd^{2+} dans ces milieux, en utilisant des électrodes indicatrices de Cd ou à gouttes de mercure est altérée par la formation de l'oxyde de cadmium CdO [6] sur la surface de l'électrode, juste avant la réalisation du dépôt cathodique.

Dans cet ouvrage nous présentons les résultats des études chronopotentiométriques sur une électrode de platine dans les systèmes fondus $\text{Cd}^{2+}/\text{NaNO}_3$ et $\text{Cd}^{2+}/\text{KNO}_3$.

Ouvrage reçu à la rédaction le 11 Avril 1979

*) Assist. dr. ing. ; Prof. dr. doc. ing. Chaire de Chimie Physique et Technologie Electrochimique ; Ing. I.P.R.S. Băneasa

Partie expérimentale

On a utilisé une cellule d'électrolyse à trois électrodes. On a choisi comme électrode de travail (cathode) une plaque de platine ($s = 0,6 \div \pm 1 \text{ cm}^2$) soudée à un fil de platine scellé dans verre Rasotherm; c'est une plaque de forme rectangulaire qu'on a préféré comme électrode, parce que celle-ci permet une distribution uniforme des lignes de courant sur la surface de la cathode. L'électrode auxiliaire a été aussi une plaque de forme rectangulaire de platine, mais de surface beaucoup plus grande ($3 \div 4 \text{ cm}^2$). L'électrode de référence est constituée par un fil d'argent fixé dans un tube de verre à parois minces; celui-ci contient une solution de nitrate d'argent, de molalité 0,07, dans le solvant (NaNO_3 ou KNO_3) où on effectue les déterminations chronopotentiométriques.

Les courbes potentiel — temps (les chronopotentiogrammes) ont été enregistrées sur un enregistreur X—Y Orion NE-230 à base de temps. On a réalisé des expérimentations à concentrations de l'ion cadmium (introduit sous forme de chlorure de cadmium séchée) entre $1,3 \div 3,76 \times 10^{-5} \text{ mole.cm}^{-3}$ et des densités de courant de $7 \div 20 \text{ mA.cm}^{-2}$ à une température constante de 400°C .

Les temps de transition chronopotentiométriques (les transients), au cas de ces concentrations et densités de courant choisies pour travail, ont été entre $0,4 \div 10,2$ secondes.

Résultats et discussion

Tout d'abord, on a enregistré des chronopotentiogrammes des solvants individuels NaNO_3 et KNO_3 à une température de 400°C ; dans le domaine des densités de courant adoptées, les courbes potentiel — temps pour les solvants ont montré (dans tous les cas), un palier à longueur infinie, situé approximativement à $-1,4 \div -1,6 \text{ V}$ par rapport à l'électrode de référence d'argent. Cela est en accord avec nos déterminations antérieures.

Quelques chronopotentiogrammes représentatifs dans les deux systèmes $\text{Cd}^{2+}/\text{NaNO}_3$ et $\text{Cd}^{2+}/\text{KNO}_3$ sont présentés dans les Fig. 1—2. Sur toutes les courbes potentiel — temps, on observe qu'en partant du potentiel stationnaire ($-0,1 \text{ V}$) jusqu'au potentiel de déchargement du solvant ($-1,5 \div -1,6 \text{ V}$) apparaissent deux paliers (ondes) de réduction cathodique.

Kisza et Zabinska [8] qui ont réalisé une étude systématique pour attribuer correctement les processus d'électrode correspondants aux deux paliers, ont montré que le premier palier représente la réduction à metal de l'ion Cd^{2+} (la réaction $\text{Cd}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Cd}$), et le deuxième représente la réduction de l'oxyde de cadmium (CdO) qui apparaît par l'oxydation chimique de l'électrode de cadmium métallique par le milieu oxydant de nitrate.

Nos déterminations sont en accord avec celles susmentionnées. C'est ainsi que l'existence d'un processus de réduction en deux étapes, des ions bivalents de cadmium, à metal ($\text{Cd}^{2+} \xrightarrow{+e} \text{Cd}^+ \xrightarrow{+e} \text{Cd}$) devrait avoir comme résultats un rapport constant entre la longueur des temps de transition τ_1 et τ_2 (correspondants aux deux étapes): $\tau_1 = 3 \tau_2$.

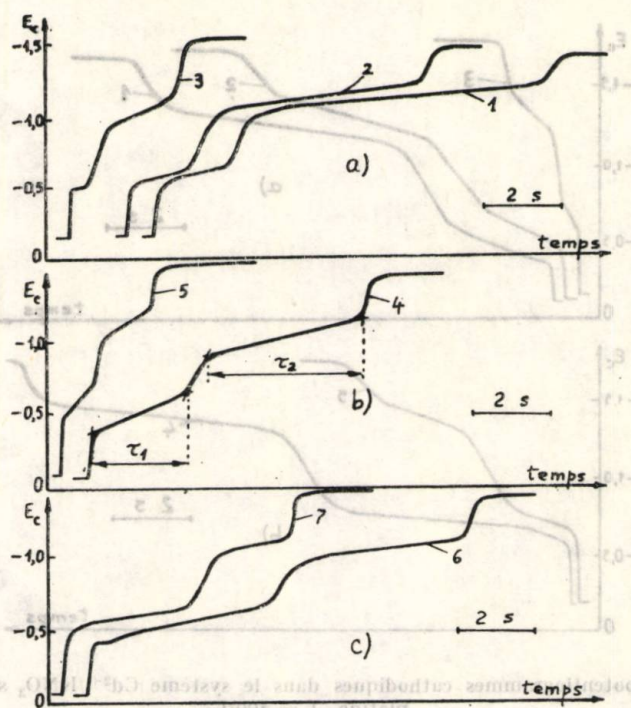


Fig. 1. Chronopotentiogrammes cathodiques dans le système $\text{Cd}^{2+}/\text{NaNO}_3$ sur électrode de platine. $T = 400^\circ\text{C}$.

a) $c = 1,3 \times 10^{-5}$ mole/cm³; densités de courant (mA/cm²): 1–7; 2–7,8; 3–10.

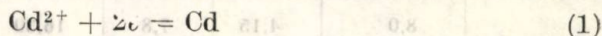
b) $c = 2,7 \times 10^{-5}$ mole/cm³; densités de courant (mA/cm²): 4–10; 5–16,33.

c) $c = 3,76 \times 10^{-5}$ mole/cm³; densités de courant (mA/cm²): 6–13,33; 7–16,33.

Les figures présentées montrent que cette relation n'est pas respectée dans toutes nos expérimentations.

Pour une concentration donnée en ions de cadmium, le rapport τ_1/τ_2 est approximativement constant, à des différents densités de courant (comme il serait à attendre). Pour le domaine de concentration dans lequel on a travaillé, ce rapport est entre 0,4 et 1 pour les systèmes K – Cd et entre 0,25 – 1,2 pour les solutions Na – Cd, ayant la tendance d'accroître aux concentrations plus grandes dans des ions cadmium.

Tous ces résultats démontrent que la première réaction d'électrode qui a lieu dans des tels systèmes est la réduction à Cd métallique :



Dans les tableaux 1 et 2 sont centralisés les résultats chronopotentiométriques de ce processus dans les solvants NaNO_3 et resp. KNO_3 , à une température constante de 400°C . La constance du produit $i \tau_1^{1/2}$ à des différentes densités de courant et du rapport $i \tau_1^{1/2}/c$ à des différentes

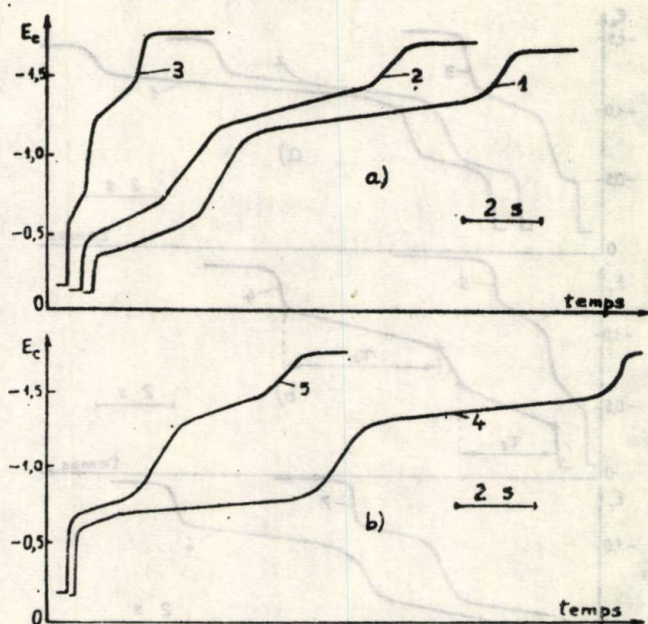


Fig. 2. Chronopotentiogrammes cathodiques dans le système $\text{Cd}^{2+}/\text{KNO}_3$ sur électrode de platine. $T = 400^\circ\text{C}$.

a) $c = 1,84 \times 10^{-5}$ mole/ cm^3 ; densités de courant (mA/cm^2): 1-7; 2-10; 3-20.

b) $c = 3,68 \times 10^{-5}$ mole/ cm^3 ; densités de courant (mA/cm^2): 4-10; 5-20.

Tableau 1

Les résultats chronopotentiométriques dans $\text{Cd}^{2+}/\text{NaNO}_3$ à 400°C

Concentration $c_{\text{Cd}^{2+}} \cdot 10^5$ (mole/cm ³)	Densité de courant $i \cdot 10^3$ (A/cm ²)	Temps de transition, s		$i\tau_1^{1/2} \times 10^3$ $\left(\frac{\text{A} \cdot \text{s}^{1/2}}{\text{cm}^2}\right)$	$i\tau_2^{1/2} \times 10^3$ $\left(\frac{\text{A} \cdot \text{s}^{1/2}}{\text{cm}^2}\right)$	$\frac{i\tau_1^{1/2}}{c}$ $\left(\frac{\text{A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{cm}}{\text{mole}}\right)$
		τ_1	τ_2			
1,30	7,0	1,7	6,9	9,13	18,39	683,85
	7,0	1,7	6,9	9,13	18,39	
	7,8	1,5	5,3	9,55	17,96	
	10,0	0,6	1,7	7,75	13,04	
2,70	8,0	4,15	7,8	16,30	22,34	577,50
	10,0	2,5	4,2	15,81	20,49	
	10,0	2,45	4,0	15,65	20,00	
	16,33	0,8	1,25	14,61	18,26	
3,76	10,0	8,05	8,55	28,37	29,24	758,42
	13,33	4,55	3,7	28,43	25,64	
	16,33	3,1	1,9	28,75	22,51	

Tableau 2

Les résultats chronopotentiométriques dans $\text{Cd}^{2+}/\text{KNO}_3$ à 400 °C.

Concentration $c_{\text{Cd}^{2+}} \cdot 10^5$ (mole/cm ³)	Densité de courant $i \cdot 10^3$ (A/cm ²)	Temps de transition, s		$i\tau_1^{1/2} \times 10^3$ $\left(\frac{\text{A} \cdot \text{s}^{1/2}}{\text{cm}^2} \right)$	$i\tau_2^{1/2} \times 10^3$ $\left(\frac{\text{A} \cdot \text{s}^{1/2}}{\text{cm}^2} \right)$	$\frac{i\tau_1^{1/2}}{c}$ $\left(\frac{\text{A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{cm}}{\text{mole}} \right)$
		τ_1	τ_2			
1,84	7,0	2,65	6,25	11,40	17,50	693,89
	10,0	1,8	4,2	13,42	20,49	
	10,0	1,85	4,0	13,60	20,0	
	20,0	0,4	1,1	12,65	20,98	
3,68	7,0	10,2	12,8	22,36	25,04	688,15
	10,0	6,4	6,75	25,30	25,98	
	20,0	1,6	2,0	25,30	28,28	
	20,0	1,8	2,2	26,83	29,66	
	20,0	1,8	2,3	26,83	30,33	

concentrations, représentent des critères de vérification pour démontrer que le processus électrochimique est contrôlé exclusivement par la diffusion linéaire semi-infinie.

Dans ces conditions est applicable l'équation de Sand :

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F D^{1/2} c}{2i} \quad (2)$$

dans laquelle :

D est le coefficient de diffusion de l'ion Cd^{2+} ; n = nombre d'électron mis en jeu dans la réaction de dépôt.

Tableau 3

Comparaison des coefficients de diffusion obtenus par différents auteurs.

Electrode	Electrolyte	Méthode	Température (°C)	Valeur $D_{\text{Cd}^{2+}} \times 10^5$ (cm ² /s)	Ref. bibliographique	Coeff. diff. calculé à 400 °C, *) $D_{\text{Cd}^{2+}} \times 10^5$ (cm ² /s)
Pt	NaNO_3	chronopotentiométrie	400	1,55	nos résultats	
Pt	KNO_3	"	400	1,63	nos résultats	
Pt	$\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$	"	325	0,8	[6]	1,47
Pt	$\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$	"	256	0,3	[6]	1,13
Pt, Hg	$\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$	"	263	0,51	[5]	1,78
Pt	$\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$	voltamétrie à balayage linéaire	245	0,66	[10]	2,84
Hg	$\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$	polarographie	250	0,47	[9]	1,91
Hg	$\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$	"	160	0,15	[9]	2,63

*) Les énergies d'activation : $(E_{\text{Ca}})_{\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3} = 6533$ cal/mole et

$(E_{\text{Ca}})_{\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3} = 6920$ cal/mole

Les coefficients de diffusion du Cd^{2+} dans NaNO_3 et dans KNO_3 à la température de 400°C ont été calculés remplacement dans la relation Sand les valeurs moyennes du rapport $i \tau_1^{1/2}/c$ des tableaux 1 et 2. Dans le tableau 3 on présente les valeurs de ces coefficients de diffusion que nous avons obtenus. On donne, aussi, d'autre données de la littérature dans les nitrates fondus, obtenues par des diverses méthodes.

Pour une correcte comparaison, les valeurs de la littérature ont été recalculées par nous, pour la température de 400°C , à base d'une dépendance de type Arrhenius : $D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$, en utilisant des énergies

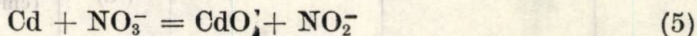
d'activation pour la diffusion $(E_{\text{Cd}})_{\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3}$ et $(E_{\text{Cd}})_{\text{LiNO}_3-\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3}$ calculées conformément aux rapports :

$$\left(\frac{E_{\text{Ag}}}{E_{\text{Cd}}}\right)_{\text{LiCl-KCl}} = \left(\frac{E_{\text{Ag}}}{E_{\text{Cd}}}\right)_{\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3} \quad (3)$$

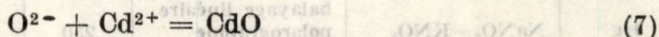
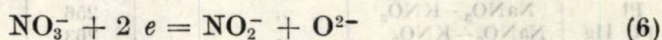
$$\left(\frac{E_{\text{Ag}}}{E_{\text{Cd}}}\right)_{\text{LiCl-KCl}} = \left(\frac{E_{\text{Ag}}}{E_{\text{Cd}}}\right)_{\text{LiNO}_3-\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3} \quad (4)$$

Les valeurs des autres énergies d'activation dans les relations (3) et (4) ont été prises de la littérature, pour l'argent dans les nitrates [11] (des valeurs moyennes entre $E_{\text{Ag}/\text{NaNO}_3}$ et $E_{\text{Ag}/\text{KNO}_3}$ et resp. entre $E_{\text{Ag}/\text{LiNO}_3}$, $E_{\text{Ag}/\text{NaNO}_3}$ et $E_{\text{Ag}/\text{KNO}_3}$), et dans le mélange eutectique LiCl-KCl (l'énergie d'activation moyenne des valeurs obtenus par Hills [12] et Poignet [13]) et resp. pour le cadmium dans les chlorures LiCl-KCl [1].

En ce qui concerne le deuxième processus d'électrode, on n'a pas réalisé une analyse quantitative systématique. Comme on peut voir des tableaux 1 et 2, dans ce cas aussi, il y en a une constance du produit $i \tau_2^{1/2}$, donc un processus contrôlé aussi par la diffusion. La réaction électrochimique attribuée à ce palier serait d'après certains auteurs, la réduction de l'oxyde de cadmium (CdO) formé par l'oxydation rapide du Cd métallique déposé cathodiquement, de l'ion solvant nitrate [6] :



Une autre explication serait un processus électrochimique avec la participation des ions de nitrate (NO_3^-) selon les réactions :



processus qui se déroule à des potentiels plus positifs qu'au cas du solvant pur, grâce à la dépolarisation par la présence des ions de Cd^{2+} dans la solution.

Les résultats obtenus montrent que le comportement électrochimique de l'ion Cd^{2+} dans les nitrates fondus est pratiquement analogue à celui des ions alcalino-terreux (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) dans ces solvants. [14]

BIBLIOGRAPHIE

1. C. E. Thalmayer, S. Bruckenstein, D. M. Gruen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 347 (1964).
2. J. C. Fondanaïche, Y. Antusiewicz, R. Cartier, A. Leseur, *Bull. Soc. Chim. France*, 1970 (5), p. 1689.
3. C. Herdlicka, S. Sternberg, *Rev. Roumaine Chim.*, **20**, 1051 (1975).
4. Iu. K. Delimarskii, A. V. Gorodtskii, V. V. Kuzmovich, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **25**, 3056 (1960).
5. D. Inman, J. O'M Bockris, *J. Electroanal. Chem.*, **3**, 126 (1962).
6. S. Casadio, A. Conte, F. Salvemini, *Electrochim. Acta*, **16**, 1533 (1971).
7. M. D. Ingram, G. G. Lewis, *J. Electroanal. Chem.*, **55**, 399 (1974).
8. A. Kiszka, G. Zabinska, *Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Chim.*, **20**, 719 (1972).
9. D. Inman, R. S. Sethi, R. Spencer, *J. Electroanal. Chem.*, **29**, 137 (1971).
10. G. Mamantov, J. M. Strong, F. R. Clayton, *Analyt. Chem.*, **40**, 488 (1968).
11. G. Mazzochin, G. Schiavon, *J. Electroanal. Chem.*, **38**, 229 (1972).
12. G. J. Hills, D. J. Schiffrin, J. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 157 (1973).
13. J. C. Poignet, M. J. Barbier, *Electrochim. Acta*, **17**, 1227 (1972).
14. S. Sternberg, T. Vişan, *Rev. Roumaine Chim.*, **22**, 321 (1977); **23**, 505 (1978).

Studiul cronopotențiometrie al ionului Cd în azotați alcalini topiți

Metoda cronopotențiometrică a fost întrebuințată pentru studiul reacției catodice a ionilor Cd^{2+} pe electrod de Pt în $NaNO_3$ și în KNO_3 — săruri topite.

Au fost puse în evidență două unde, care au fost atribuite depunerii Cd metalic și reducerii electrochimice a oxidului de cadmiu (CdO) ce se formează rapid pe suprafața catodului, datorită prezenței ionului nitrat NO_3^- .

S-au evaluat coeficienții de difuzie ai ionului Cd^{2+} în $NaNO_3$ și respectiv în KNO_3 topit, la temperatură constantă de 400 °C.

C.Z. 543.217
661.173.123.3

STUDIUL STABILITĂȚII CHIMICE A ANIONIȚILOR INDIGENI. II.

MARIA FLOAREA, GHERGHINA TUDORACHE, TEODORA PIELEA*

S-a studiat comportarea anioniților macroporoși Vionit AT₂₁, Vionit AS₂₁, Vionit AT₁₁, Vionit AS₁₁ în mediu de acid sulfuric, acid azotic și hidroxid de sodiu. Concluziile care se desprind din rezultatele obținute se referă la stabilitatea chimică în funcție de natura și concentrația mediului.

Dezvoltarea și diversificarea producției de schimbători de ioni din țara noastră impulsionate de sarcinile trasate de Congresul XI al PCR oferă posibilitatea extinderii tot mai mult a domeniilor lor de utilizare.

Astfel, producerea schimbătorilor de ioni macroporoși, datorită structurii lor fizico-chimice, dă posibilitatea folosirii lor cu succes în diferite procese de schimb ionic în medii neapoase, pentru demineralizarea apelor cu conținut ridicat de substanțe organice, pentru decolorarea zemurilor și a siropurilor de zahăr, etc.

Este cunoscut că în timpul ultizării schimbătorilor de ioni, după un număr mai mare sau mai mic de cicluri : saturare-regenerare, precum și datorită frecării, se produc degradări fizice și chimice ale acestora, care provoacă diminuarea capacității de schimb ionic.

Degradarea schimbătorilor de ioni este determinată atât de structura chimică a scheletului macromolecular cât mai ales de condițiile tehnologice de lucru, fiind accelerată de :

- folosirea de soluții concentrate ;
- variații bruște de pH ;
- utilizarea lor la temperaturi prea mari ;
- adsorbția ireversibilă de substanțe organice.

Degradarea ioniților sau stabilitatea chimică a lor se apreciază după : — variația capacității totale de schimb ionic ;

- pierderea în greutate ;
- oxidabilitatea soluției care a fost în contact cu ionitul ;
- identificarea produșilor de degradare în soluția de contact

(1 — 3, 6, 7).

Din lucrarea anterioară publicată de autori (4) ca și din alte lucrări de specialitate (1 — 3) se desprinde concluzia că până în prezent s-a acordat o atenție deosebită mai ales anioniților puternic bazici microporoși a căror utilizare s-a extins de la deionizarea apei până la obținerea metalelor rare de puritate spectrală, sau a preparatelor farmaceutice.

Schimbătorii de anioni macroporoși de producție indigenă nestudiați încă, a căror utilizare a început să se extindă în practica industrială, fac obiectul lucrării prezente.

Studierea stabilității chimice a anioniților macroporoși prezintă o deosebită importanță practică deoarece oferă posibilitatea precizării domeniilor de utilizare a acestora precum și condițiile de lucru.

Partea experimentală

S-a studiat stabilitatea chimică a anioniților indigeni de structură macroporoasă: Vionit AS₁₁, Vionit AS₂₁ slab bazici, Vionit AT₁₁ puternic bazic de tip I și Vionit AT₂₁ puternic bazic de tip II în mediu de acid sulfuric, acid azotic și hidroxid de sodiu de diferite concentrații.

Stabilitatea chimică s-a apreciat în funcție de variația capacității totale de schimb a ionitului și în funcție de oxidabilitatea soluției cu care s-a contactat ionitul.

În aceleași condiții au fost studiați pentru comparație și anioniții de import Kastel A₃₀₀P puternic bazic de tip I și Kastel A₁₀₀ slab bazic.

Anioniții studiați au fost pregătiți conform literaturii de specialitate (4-5) apoi s-a realizat contactarea lor cu soluții de diferite concentrații (1N - 11 N).

Modul de lucru și de calcul sînt cele indicate în lucrarea (4).

Interpretarea rezultatelor

După contactarea anioniților indigeni cu soluțiile de acid sulfuric de concentrații 1 N - 11 N, se constată că aceștia au o stabilitate chimică bună.

Oxidabilitatea soluțiilor cu care au fost contactați ionii, crește cu creșterea concentrației soluțiilor de acid sulfuric de la 1,88 mg O₂/g - 8,67 mg O₂/g.

După cum se vede din fig. 1 oxidabilitatea anioniților indigeni este inferioară anioniților similari de import.

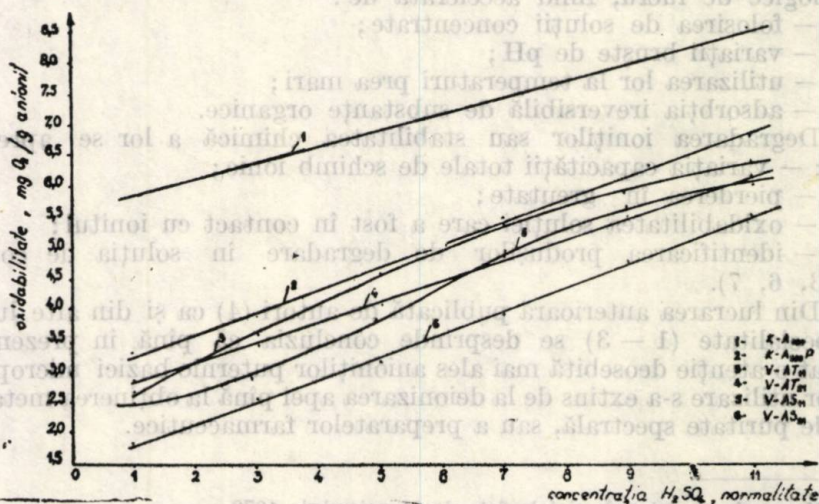


Figura 1 — Oxidabilitatea soluțiilor de H₂SO₄ după contactarea cu anioniți.

Capacitatea totală de schimb a anioniților scade ușor cu creșterea concentrației soluțiilor de acid sulfuric (tabela 1) determinind o reducere a stabilității chimice a anioniților, dar care în toate cazurile n-a scăzut sub 93% (tabelul 2).

Analizind comportarea anioniților indigeni în mediu de acid sulfuric în comparație cu cea a anioniților de import, se poate observa superioritatea anioniților indigeni care prezintă o stabilitate chimică mai bună.

Tabelul Nr. 1

Variația capacității de schimb în soluții de acid sulfuric.

Conc. H_2SO_4	Capacitatea de schimb după contact (C'_s) mechiu./g					
	Vionit AT ₂₁ $C_s = 3,27$	Vionit AS ₂₁ $C_s = 3,12$	Vionit AT ₁₁ $C_s = 3,42$	Vionit AS ₁₁ $C_s = 3,22$	Kastel A ₃₀₀ $C_s = 3,05$	P Kastel A ₁₀₀ $C_s = 3,16$
1 N	3,26	3,11	3,39	3,21	3,00	3,12
3 N	3,21	3,10	3,38	3,18	2,95	3,10
5 N	3,13	3,09	3,35	3,16	2,92	3,03
7 N	3,11	3,08	3,26	3,15	2,87	3,01
9 N	3,08	3,05	3,25	3,12	2,82	2,97
11 N	3,07	3,02	3,24	3,10	2,79	2,91

Tabelul Nr. 2

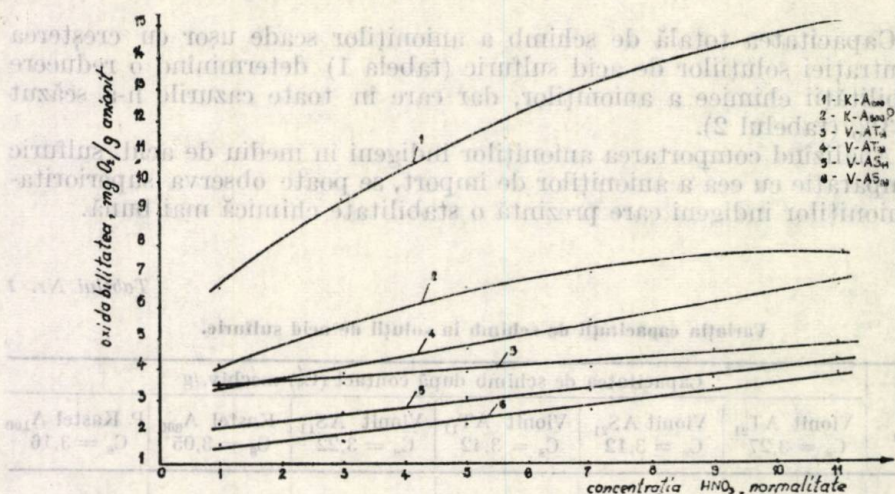
Stabilitatea chimică în mediu de acid sulfuric.

Conc. H_2SO_4	Stabilitatea chimică (X) %					
	Vionit AT ₂₁	Vionit AS ₂₁	Vionit AT ₁₁	Vionit AS ₁₁	Kastel A ₃₀₀	P Kastel A ₁₀₀
1 N	99,69	99,67	99,12	99,68	98,36	98,73
3 N	98,16	99,35	98,43	98,75	96,72	98,10
5 N	95,71	99,03	97,95	98,13	95,73	95,88
7 N	95,10	98,71	95,32	97,82	94,09	95,25
9 N	94,18	97,75	95,02	96,89	92,45	93,98
11 N	93,88	96,79	94,73	96,27	91,47	92,08

În mediu oxidant (soluții de acid azotic 1–11 N) oxidabilitatea crește cu creșterea concentrației soluțiilor, de la 1,56–15,36 mg O_2/g . Fig. 2. Valorile cele mai mari ale oxidabilității s-au înregistrat pentru anioniții de import. Din tabelele 3 și 4 se poate constata că ioniții indigeni macroporoși au o stabilitate chimică superioară celor de import și în mediu oxidant.

În mediu alcalin (soluții de hidroxid de sodiu (1–11 N) se constată că oxidabilitatea soluțiilor după contactarea cu anioniții macroporoși, este relativ mică pentru anioniții indigeni, variind de la 1,64–2,40 mg O_2/g , iar la cei de import de la 2,84–8,04 mg O_2/g . Fig. 3.

Capacitatea de schimb a anioniților după contactarea cu soluțiile de hidroxid de sodiu scade cu creșterea concentrației soluțiilor tabelul 5, ceea ce determină și o scădere a stabilității chimice, calculată după aceasta, tabelul 6.

Figura 2 — Oxidabilitatea soluțiilor de HNO_3 , după contactarea cu anioniți.

Tabelul Nr.

Variația capacității de schimb în soluții de acid azotic.

Conc. HNO_3	Capacitatea de schimb după contact (C'_s) mechiv/g					
	Vionit AT ₂₁ $C_s = 3,27$	Vionit AS ₂₁ $C_s = 3,12$	Vionit AT ₁₁ $C_s = 3,42$	Vionit AS ₁₁ $C_s = 3,22$	Kastel A ₂₀₀ $C_s = 3,05$	P Kastel A ₁₀₀ $C_s = 3,16$
1 N	3,22	3,08	3,31	3,17	2,90	3,00
3 N	3,21	3,05	3,30	3,11	2,87	2,97
5 N	3,13	3,01	3,28	3,05	2,84	2,95
7 N	3,09	2,97	3,26	3,00	2,82	2,91
9 N	3,00	2,87	3,21	2,92	2,79	2,87
11 N	2,90	2,84	3,16	2,81	2,74	2,82

Tabelul Nr. 4

Stabilitatea chimică în mediu de acid azotic.

Conc. HNO_3	Stabilitatea chimică (X) %					
	Vionit AT ₂₁	Vionit AS ₂₁	Vionit AT ₁₁	Vionit AS ₁₁	Kastel A ₂₀₀	P Kastel A ₁₀₀
1 N	98,47	98,71	96,78	98,44	95,08	94,93
3 N	98,16	97,75	96,49	96,58	94,09	93,98
5 N	95,71	96,47	95,90	94,72	93,11	93,35
7 N	94,49	95,19	95,32	93,16	92,45	92,08
9 N	91,74	91,98	93,85	90,68	91,47	90,82
11 N	88,68	91,02	92,39	87,26	89,83	89,24

Valorile mici ale oxidabilității soluțiilor alcaline după contactare cu anioniți dovedesc că aceștia prezintă o bună stabilitate a scheletului macromolecular, o rezistență mecanică bună, dar scăderea capacității de schimb arată că în mediu puternic alcalin se produce o degradare a grupelor ionogene, probabil o reacție de dezaminare.

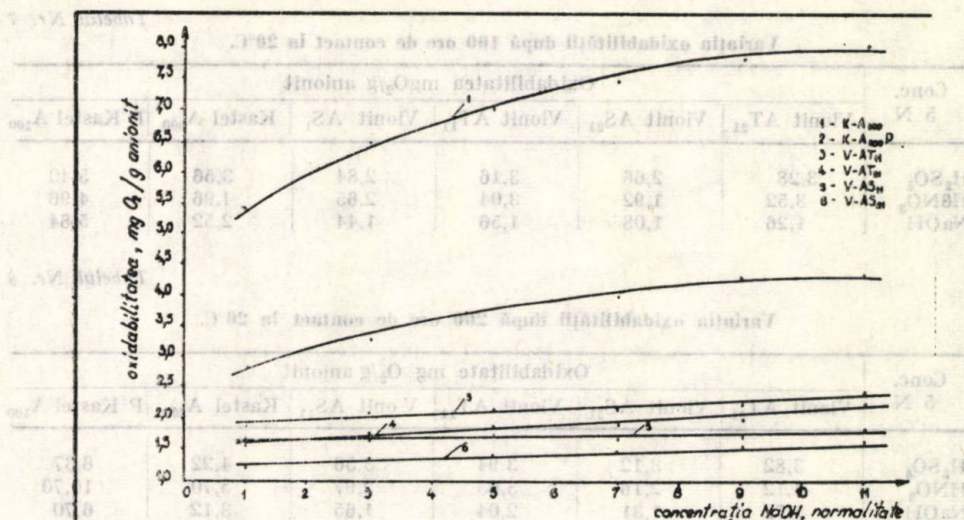


Figura 3. — Oxidabilitatea soluțiilor de NaOH, după contactarea cu anioniții.

Tabelul Nr. 5

Variația capacității de schimb în soluții de hidroxid de sodiu.

Conc. NaOH	Capacitatea de schimb după contact (C'_s) mechiv/g					
	Vionit AT ₂₁ $C_s = 3,27$	Vionit AS ₂₁ $C_s = 3,12$	Vionit AT ₁₁ $C_s = 3,2$	Vionit AS ₁₁ $C_s = 3,22$	Kastel A ₃₀₀ $C_s = 3,05$	P Kastel A ₁₀₀ $C_s = 3,16$
1 N	2,97	2,61	3,11	3,11	2,74	2,87
3 N	2,85	2,58	3,10	3,08	2,71	2,86
5 N	2,84	2,56	3,09	3,06	2,70	2,84
7 N	2,83	2,65	3,08	3,05	2,69	2,83
9 N	2,81	2,53	3,06	3,04	2,68	2,82
11 N	2,80	2,652	3,05	3,03	2,67	2,81

Tabelul Nr. 6

Stabilitatea chimică în soluții de hidroxid de sodiu.

Conc. NaOH	Stabilitatea chimică (X) %					
	Vionit AT ₂₁	Vionit AS ₂₁	Vionit AT ₁₁	Vionit AS ₁₁	Kastel A ₃₀₀	P Kastel A ₉₀
1 N	90,83	83,65	90,93	96,50	89,83	90,82
3 N	87,15	82,69	90,64	95,65	88,85	90,50
5 N	86,85	82,05	90,35	95,03	88,52	89,87
7 N	86,54	81,73	90,05	94,72	88,20	89,55
9 N	85,93	81,08	89,47	94,41	87,86	89,24
11 N	85,62	80,76	89,18	94,10	87,54	88,92

Urmărind influența timpului de contact a ionizilor cu soluții alcaline și acide la temperatura ambiantă (20°) se constată că oxidabilitatea este în general mai mică decât după fierbere atât după 100 cât și după 200 ore. Tabelele 7 și 8.

Tabelul Nr. 7

Variația oxidabilității după 100 ore de contact la 20°C.

Conc. 5 N	Oxidabilitatea mg O ₂ /g anionit					
	Vionit AT ₂₁	Vionit AS ₂₁	Vionit AT ₁₁	Vionit AS ₁₁	Kastel A ₃₀₀	P Kastel A ₁₀₀
H ₂ SO ₄	3,28	2,66	3,16	2,84	3,56	5,40
HNO ₃	3,52	1,92	3,04	2,65	4,96	4,96
NaOH	1,26	1,08	1,56	1,44	2,52	5,64

Tabelul Nr. 8

Variația oxidabilității după 200 ore de contact la 20°C.

Conc. 5 N	Oxidabilitate mg O ₂ /g anionit					
	Vionit AT ₂₁	Vionit AS ₂₁	Vionit AT ₁₁	Vionit AS ₁₁	Kastel A ₃₀₀	P Kastel A ₁₀₀
H ₂ SO ₄	3,82	3,12	3,94	3,56	4,22	6,37
HNO ₃	4,12	2,16	3,65	2,97	5,70	10,70
NaOH	1,72	1,31	2,04	1,65	3,12	6,70

Concluzii

1. Anioniții macroporoși indigeni studiați Vionit AS₁₁, Vionit AS₂₁, Vionit AT₁₁ și Vionit AT₂₁ au în general o stabilitate chimică bună în mediu acid, oxidant și alcalin.
2. Anioniții puternic bazici de tip I prezintă stabilitate mai bună decât cei de tip II.
3. Anioniții macroporoși pot fi utilizați în mediu acid și chiar oxidant (concentrații sub 5 N) timp îndelungat fără ca proprietățile lor de schimb să se modifice.
4. Stabilitatea chimică redusă în mediu alcalin impune limitarea utilizării lor în soluții alcaline sub 3 N.

BIBLIOGRAFIE

1. N. W. Frisch, R. Kumin, In. Ind. Ing. Chem., 49, 1957, p. 1.365
2. T. D. Ionescu — Schimbători de ioni. Ed. Didactică 1964, pag. 174
3. Petrariu, Stela Drăgan, Pamfilia Petrariu, Rev. de Chimie, 21, nr. 4, 1970, p. 207.
4. Gherghina Tudorache, Maria Floarea, Elena Popa — Bul. Inst. Politehnic București, Tom. XLI Nr. 2, 1979
5. Z. N. Eiriș, M. V. Vitiș, Zvestia A. N. Kaz. SSR seria Himiceskaia nr. 5 1970, p. 32
6. I. Petrariu și alții, Materiale plastice 10, nr. 4, 1973, p. 175.
7. I. Petrariu și alții, Rev. de Chimie, 25 nr. 3, 1974, p. 177.

L'étude du stabilité chimique des anionites indigènes II.

On a étudié le comportement des anionites macroporeux Vionit AT₂₁, Vionit AS₂₁, Vionit AT₁₁, Vionit AS₁₁ dans un milieu d'acide sulfurique, acide nitrique et de soude caustique.

Les conclusions qu'on tire des résultats obtenus concernent la stabilité chimique en fonction de la nature et de la concentration du milieu.

C.Z. 661.846.22:552.54

**CĂI DE CREȘTERE A EFICACITĂȚII EXTRAȚIEI OXIDULUI DE
MAGNEZIU DIN DOLOMITE**

AGNETA BĂTCĂ, V. S. DINA

S-a studiat o cale de creștere a eficacității procedului de obținere a oxidului de magneziu din dolomite, prin solubilizare cu CO_2 , folosind, în fază apoasă, la prepararea barbotinelor, un adaos de hidrolizat de proteine (în raport volumar de 1:4 cu apa), avînd efect stabilizator asupra bicarbonatului de magneziu, concomitent cu presiunea de 6 atm a dioxidului de carbon, în regim de absorbție totală, folosind barbotine de dolomit semicalcinat de concentrații mari (220g dolomit/l). Concentrația maximă a bicarbonatului de magneziu în soluțiile de extracție a fost de 35,8 g Mg/l, la un randament de extracție de 72 %.

Obținerea oxidului de magneziu din dolomite păstrează un interes deosebit pentru economia țării noastre, datorită existenței unor zăcămintele bogate de materie primă de puritate satisfăcătoare și datorită creșterii volumului de produs cerut de către industria materialelor refractare, industria farmaceutică și altele.

La baza prezentului studiu a stat procedeul descris într-o lucrare anterioară [1], elaborat pe principiul solubilizării cu dioxid de carbon, sub formă de bicarbonat, a oxidului de magneziu existent în barbotine de dolomit semicalcinat, urmată de precipitarea carbonatului bazic de magneziu din extract și calcinarea acestuia pînă la oxid. Faza cea mai importantă a procedului este extracția.

S-a urmărit îmbunătățirea procedului prin creșterea concentrației soluțiilor de bicarbonat de magneziu, concomitent cu obținerea unor randamente înalte de extracție ale oxidului de magneziu din dolomit. Obținerea unor extracte cu conținut cît mai bogat în bicarbonat de magneziu este direct legată de vehicularea unor volume cît mai reduse de lichid prin instalație și realizarea unei instalații cît mai compacte.

Bicarbonatul de magneziu are tendința de a forma soluții suprasaturate, care la concentrații mari sînt instabile și precipită carbonatul bazic. Instabilitatea acestor soluții este crescută în prezența unor substanțe alcalinizante cum sînt hidroxidul de magneziu și carbonatul de calciu, prezente în barbotinele de dolomit semicalcinat din care se face extracția magneziului.

Pentru obținerea unor soluții de bicarbonat de magneziu cu un grad mare de suprasaturație, din barbotine de concentrație mare, s-a studiat efectul stabilizator al unor adaosuri de aminoacizi obținuți prin hidroliza acidă, din substanțe proteice, ca gelatină [2], clei de oase sau clei de piele [3] etc.

Hidrolizatul de proteine, prin aminoacizii conținuți care sînt amfoliți, are un efect de tampon, menținînd pH-ul barbotinei la valori favorabile

stabilității extractelor de bicarbonat de magneziu. Unii autori consideră efectul stabilizator al aminoacizilor ca datorindu-se formării unor complecși solubili cu ioni de magneziu din soluție, ca de exemplu, săruri de carboxi-aminoacizi [4].

S-a verificat efectul stabilizator al hidrolizatorilor acide asupra extractelor cu conținut ridicat de bicarbonat de magneziu. Astfel, s-a reușit obținerea unor soluții cu o concentrație maximă de 25,7 g MgO/l în cazul stabilizării cu hidrolizat de gelatină [2] și de 29 g MgO/l în cazul stabilizării cu hidrolizat de clei de piele [3], față de numai 19,8 g MgO/l în cazul extractului fără adaos [1].

Efectul stabilizant al hidrolizatorilor proteice are o influență favorabilă și asupra randamentelor de extracție, permițând efectuarea acestei operații din barbotine de concentrație mare, peste 125 g dolomit semicalcinat la litru de barbotină (exprimat în dolomit necalcinat, corespunzător unui conținut de aproximativ 27 g MgO/l), concentrație determinată ca fiind cea optimă pentru extracția în absența adaosurilor stabilizante [1]. Lucrând cu barbotine de concentrație 215 g/l [2] și respectiv 241 g/l [3] s-a reușit o creștere a randamentului de extracție până la 58%, față de numai 5–8 % în cazul barbotinelor fără adaos.

Se cunoaște de asemenea efectul favorabil al creșterii presiunii dioxidului de carbon asupra extracției oxidului de magneziu, atât în ceea ce privește stabilitatea, deci și concentrația extractului de bicarbonat de magneziu, cât și în ceea ce privește randamentul de extracție, ambele crescând paralel cu creșterea presiunii dioxidului de carbon.

În prezenta lucrare s-a studiat posibilitatea obținerii unor extracte de bicarbonat de magneziu de concentrații mai mari, paralel cu creșterea randamentului de extracție, folosind influența concomitentă a adaosurilor de hidrolizat de proteine și a creșterii presiunii dioxidului de carbon.

Aparatura

S-a lucrat într-o instalație de laborator (fig. 1), compusă din: cuptor de calcinare (1) pentru dolomit și oxid de magneziu; vas de

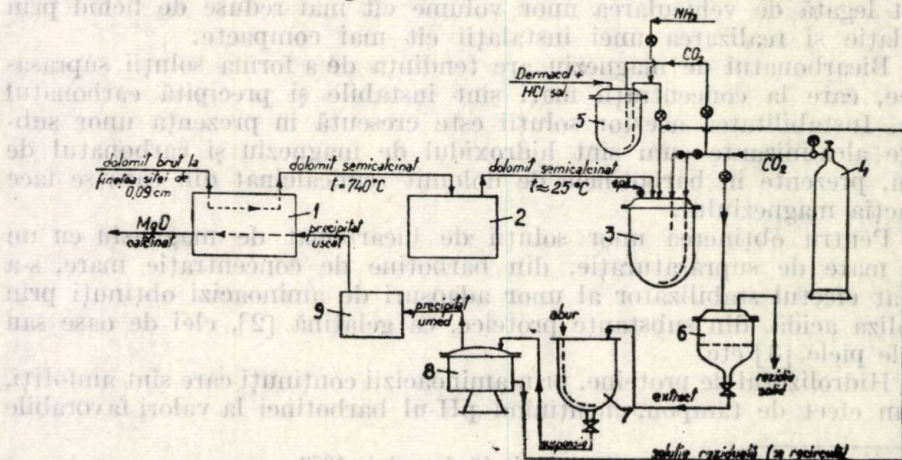


Fig. 1. Instalație pentru obținerea oxidului de magneziu

răcire etanș (2) pentru dolomitul semicalcinat și oxidul de magneziu; autoclavă basculantă (3) pentru extracție; rezervoare de dioxid de carbon (4); sistem de preparare a hidrolizatului de proteine compus din autoclavă (5) și rezervor de amoniac lichid (5'); filtru (6); vas de precipitare (7); centrifugă (8); uscător (9).

Mod de lucru și rezultate

S-a lucrat cu dolomit de compoziție medie: $\text{MgO} = 21,37\%$; $\text{CaO} = 30,28\%$; $\text{SiO}_2 = 1,45\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,48\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,12\%$; Pierdere la calcinare = $46,10\%$.

Dolomitul măcinat la finețea sitei de 4900 ochi/cm² (0,09 cm) se calcinează la temperatura de $740 \pm 10^\circ\text{C}$ până la semidecarbonatarea acestuia, adică până la asigurarea transformării carbonatului de magneziu în oxid: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO} + \text{CO}_2$.

Materialul calcinat se trece într-un vas de răcire închis etanș (tip excicator) și după atingerea temperaturii ambiante se amestecă cu apă și hidrolizat de proteine în proporția necesară, direct în autoclavă.

Hidrolizatului de proteine se prepară conform descrierii din [3]. Se neutralizează cu amoniac până la $\text{pH} \approx 7$.

Se introduce în autoclavă dioxid de carbon, la temperatura mediului ambiant, până la atingerea echilibrului de extracție. În timpul extracției barbotina este agitată continuu, prin bascularea autoclavei, în scopul menținerii omogenității sistemului.

A. Extracția la presiune atmosferică, cu adaos de hidrolizat.

În scopul măririi randamentului de extracție și a concentrației bicarbonatului de magneziu în extract, s-a lucrat cu barbotine de concentrație mare, la care s-a adăugat ca soluție stabilizatoare hidrolizat de proteine în proporție de 3:1 în volum. Concentrația barbotinelor de dolomit semicalcinat exprimat ca dolomit necalcinat, a variat între 210 și 260 g/l, care corespunde unui conținut în oxid de magneziu de 44,9–55,6 g/l.

Extracția fără adaos stabilizator decurge în aceste condiții cu un randament de numai 8%, iar concentrația extractului rezultat, exprimat în g MgO/l de numai 4,35 [2].

Rezultatele pentru barbotinele cu adaos de hidrolizat de proteine sînt redată în diagrama din fig. 3.

B. Extracția la presiunea de șase atmosfere, fără adaos de hidrolizat.

S-a urmărit influența presiunii dioxidului de carbon asupra randamentului de extracție a oxidului de magneziu și asupra concentrației în bicarbonat de mag-

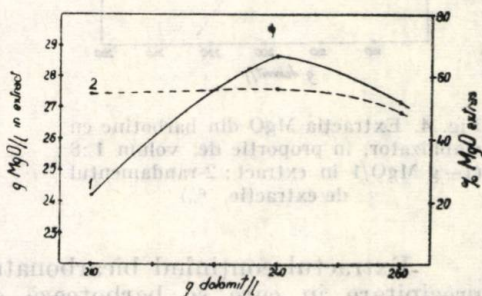


Fig. 2. Extracția MgO din barbotine cu stabilizator, la presiunea CO_2 de 1 atm (1— g MgO/l în extract; 2—randamentul de extracție, %)

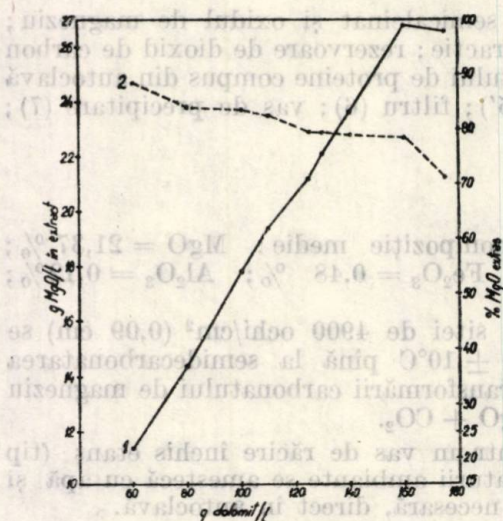


Fig. 3. Extractia MgO din barbotine apoase, fără adaos, la presiunea CO_2 de 6 atm (1—g MgO/l în extract; 2—randamentul de extracție, %)

S-a adăugat hidrolizat de proteine în proporție de 1:8 în volum. Rezultatele sînt prezentate în fig. 4. S-a lucrat și cu probe în care proporția de adaos a fost de 1:4 în volum. Rezultatele sînt prezentate în fig. 5.

După atingerea echilibrului de extracție, în toate cazurile suspensia din autoclavă s-a trasvazat din autoclavă pe un filtru (filtru presă sau filtru cu vid), unde s-a separat extractul de reziduul solid (șlamul).

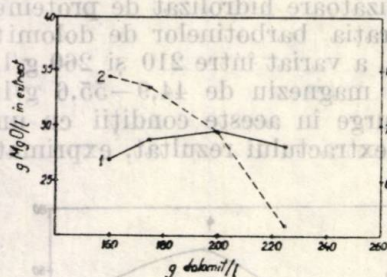


Fig. 4. Extractia MgO din barbotine cu stabilizator, în proporție de volum 1:8 (1—g MgO/l în extract; 2—randamentul de extracție, %)

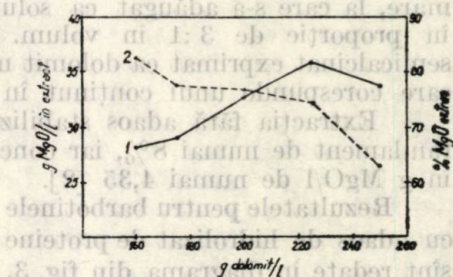


Fig. 5. Extractia MgO din barbotine cu stabilizator, în proporție de volum 1:4 (1—g MgO/l în extract; 2—randamentul de extracție, %)

Extractul conținând bicarbonatul de magneziu se trece în vasul de precipitare în care se barbotează abur pentru accelerarea procesului. Suspensia formată s-a filtrat pe un filtru cu vid sau s-a centrifugat. Soluția rezultată s-a recirculat, ea fiind folosită la prepararea barbotinei de dolomit semicalcinat.

neziu (exprimat ca oxid de magneziu) în extractul obținut. S-a lucrat cu barbotine de concentrație 60—180 g/l dolomit semicalcinat, exprimat ca dolomit necalcinat, corespunzând la un conținut de 12, 8—38,5 g MgO/l.

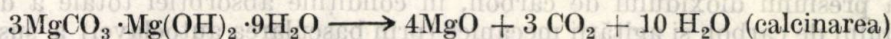
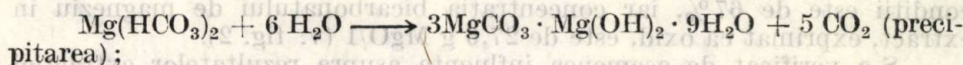
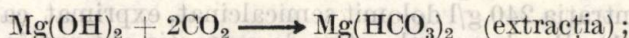
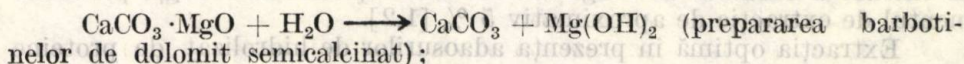
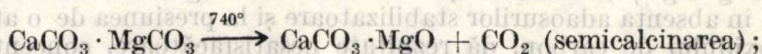
Rezultatele sînt date în fig. 3.

C. Extracția la presiunea de șase atmosfere, cu adaos de hidrolizat

S-a lucrat cu barbotine de concentrație cuprinsă între 160—260 g/l dolomit semicalcinat, exprimat ca dolomit necalcinat, corespunzând la un conținut de 34,2—55,6 g MgO/l.

Precipitatul s-a uscat la temperatura de $105 \pm 5^\circ\text{C}$ și apoi s-a calcinat la temperatura de 460°C , în cuptor electric, până la decarbonatarea completă.

Chimismul procesului este următorul:



Se obține în toate cazurile un oxid de magneziu de puritate înaltă. Compoziția medie a probelor a fost următoarea: MgO , minimum 99,5%; SiO_2 , maximum 0,1%; CaO , maximum 0,3%; Fe_2O_3 , maximum 0,1%; Al_2O_3 , maximum 0,1%. Componenti minori (Pb^{2+} , As^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} etc sub $10^{-2}\%$ sau absenți).

Discutarea rezultatelor și concluzii

Urmărindu-se reducerea la valori minime posibile a volumelor de lichid vehiculate în instalație, concomitent cu păstrarea unor valori înalte ale randamentului de extracție a oxidului de magneziu, precum și reducerea cantității de hidrolizat proteinic necesar, s-a studiat extracția oxidului de magneziu din barbotine de dolomit semicalcinat de concentrație mare, în prezența adaosului de hidrolizat de proteine la o presiune crescută a dioxidului de carbon.

S-a studiat în prealabil, pe probe separate, influența asupra procesului de extracție a oxidului de magneziu, a adaosului de hidrolizat de proteine și a presiunii crescute a dioxidului de carbon. Ambele s-au dovedit a avea o influență favorabilă, ducând la creșterea concentrației bicarbonatului de magneziu în extract, concomitent cu păstrarea unor valori relativ mari ale randamentului de extracție, până la atingerea condițiilor optime, după care aceste valori scad, (v. fig. 2 și 3).

Deoarece obținerea unor soluții de extracție de concentrație mare, concomitent cu păstrarea unor valori ridicate ale randamentului de extracție, se realizează numai în condițiile unor barbotine de concentrație mare, al căror reziduu solid are un efect puternic de instabilizare a soluțiilor de bicarbonat de magneziu, studierea efectului stabilizator al adaosurilor de hidrolizat de proteine și a presiunii crescute a dioxidului de carbon s-a efectuat pe barbotine concentrate conținând peste 125 g/l dolomit semicalcinat, exprimat ca dolomit necalcinat (cu un conținut de 26,7 g

MgO/l), concentrație optimă în cazul extracției oxidului de magneziu din barbotine fără adaos stabilizator și la presiunea de o atmosferă a dioxidului de carbon. Concentrația maximă a barbotinelor utilizate în prezentul studiu a fost de 260 g/l dolomit semicalcinat, exprimat în dolomit necalcinat (55,6 g MgO/l). DExtracția oxidului de magneziu din astfel de barbotine, în absența adaosurilor stabilizatoare și la presiunea de o atmosferă a dioxidului de carbon, dă rezultate nesatisfăcătoare, concentrația în extract a oxidului de magneziu fiind de aproximativ 4 g/l și randamentul de extracție de aproximativ 5 % [1,2].

Extracția optimă în prezența adaosurilor de hidrolizat de proteine folosind dioxidul de carbon la presiunea atmosferică, se obține lucrând cu barbotine de concentrația 240 g/l dolomit semicalcinat, exprimat ca necalcinat (51,3 g MgO/l). Randamentul optim de extracție obținut în aceste condiții este de 67 %, iar concentrația bicarbonatului de magneziu în extract, exprimat ca oxid, este de 27,6 g MgO/l (v. fig. 2).

S-a verificat de asemenea influența asupra rezultatelor extracției a presiunii dioxidului de carbon, în condițiile absorbției totale a dioxidului de carbon și agitării mecanice (prin bascularea autoclavei) a suspensiei, pentru menținerea acesteia în stare de suspensie omogenă. S-a lucrat cu CO₂ la o presiune de 6 atm. S-a obținut un randament optim de extracție, de 78,5 %, la o concentrație a extractului de 26,8 g MgO/l, folosind barbotine de 160 g/l dolomit semicalcinat, exprimat ca necalcinat (34,2 g MgO/l), v. fig. 3. Comparând aceste rezultate cu cele obținute la presiunea atmosferică a dioxidului de carbon [1,2], se constată influența favorabilă asupra prametrilor studiați a presiunii crescute a dioxidului de carbon, în condițiile absorbției totale și a agitării mecanice a suspensiei. Adoptarea presiunii de 6 atm s-a făcut din considerente de ordin tehnologic și economic : este relativ ușor de realizat în instalații semiindustriale, fără amenajări speciale.

Influența concomitentă a adaosului de hidrolizat de proteine și a presiunii crescute a dioxidului de carbon asupra parametrilor de extracție s-a studiat pe barbotine de concentrație cuprinsă între 160 g/l dolomit necalcinat, adică în condițiile în care extracția sub presiune de 6 atm a dioxidului de carbon dar fără adaos de hidrolizat prezintă valorile maxime ale parametrilor urmăriți (v. fig. 3) și 260 g/l, adică în condițiile în care extracția sub presiune și cu adaos de hidrolizat prezintă randamente în scădere (v. fig. 4 și 5).

Din fig. 4 rezultă că la o proporție de 125 ml/l hidrolizat de proteine în barbotine, randamentul de extracție optim, de 69,5 % se atinge la barbotinele de 200 g/l dolomit semicalcinat, exprimat ca necalcinat (42,7 g MgO/l), concentrația extractului fiind de 29,5 g MgO/l.

Mărind proporția de adaos de hidrolizat la 250 ml/l, s-a obținut un extract de concentrație 35,8 g MgO/l, cu un randament de extracție de 72,4 %, pentru barbotine de 220 g/l dolomit semicalcinat, calculat ca necalcinat, aceștia reprezentând parametri optimi obținuți în condițiile de lucru menționate.

Creșterea în continuare a proporției de hidrolizat de proteine în barbotine nu duce la îmbunătățirea parametrilor de extracție cercetați.

Din rezultatele experimentale prezentate și din compararea acestora, reiese faptul că folosirea concomitentă a adaosurilor de hidrolizat de pro-

teine, în proporție volumetrică de 1 : 4 în barbotine, precum și a dioxidului de carbon de 6 atm, permite utilizarea unor barbotine de concentrație mare (220 g/l), ceea ce reprezintă o creștere cu 76 % a concentrației barbotinelor, față de cele folosite în extracția optimă, fără adaos de stabilizator și la presiunea de 0 atmosferă a dioxidului de carbon [1].

Concentrația de 35,8 g MgO/l obținută în extract, prin folosirea concomitentă a hidrolizatului de proteine și a dioxidului de carbon la presiunea de 6 atm, este cu 81 % mai mare decât concentrația optimă obținută la extracția fără adaos stabilizator și la presiunea de 0 atmosferă a CO₂ (19,8 g MgO/l) și de 9 ori mai mare decât concentrația extractului obținut în condițiile menționate, din barbotine de concentrația 220 g/l dolomit semicalcinat, exprimat ca necalcinat.

În concluzie folosirea concomitentă în faza de extracție a oxidului de magneziu din dolomite semicalcinate a dioxidului de carbon la presiunea de 6 atm, în regim de absorbție totală, precum și a hidrolizatului de proteine în proporție volumară de 1 : 4 în faza lichidă, la barbotine de concentrație mare (220 g/l dolomit semicalcinat, exprimat în necalcinat, cu un conținut de 47 g MgO/l), se obține un randament de extracție de 72 %, care este de 9 ori mai mare și o concentrație de 35,4 MgO/l în extract, care este de 8 ori mai mare, decât randamentul de extracție și respectiv concentrația litrică a oxidului de magneziu în extract, obținute în absența dioxidului de carbon.

Se pot obține randamente îmbunătățite și în fazele următoare ale procesului, cum este de exemplu filtrarea (la separarea extractului de reziduul solid) prin folosirea unor filtre sub presiune de dioxid de carbon, în care suspensia din reactorul de extracție este adusă pe filtru, prin sifonare, fără contactul cu aerul atmosferic. În acest mod se preîntâmpină formarea carbonatului bazic de magneziu care rămâne pe filtru și se aruncă odată cu șlamul.

Prin procedeul elaborat, se obține un produs de puritate înaltă, cu un conținut minim de 99,5 % oxid de magneziu.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Ianu, A. Dinescu, A. Bâtcă (Cerbu), Rev. Chim. 11, 4, 198—204, 1960 ;
2. A. Ianu, A. Dinescu, A. Bâtcă-Cerbu, Bul. I.P.B., tom. XXXIII, 3, 29—37, 1971 ;
3. A. Ianu, A. Dinescu, A. Bâtcă (T. Cerbu), Brevet R.S.R., nr. 57186 (C 01 f 5/06) din 13-V-1970 ;
4. M. Bernard, Ann. Chemie, 13 (6), 82, 1961.

Voies d'haussement de l'efficacité d'extraction de l'oxyde de magnésium des dolomites

On a étudiée une voie d'amélioration de l'efficacité du procédé d'extraction de l'oxyde de magnésium des dolomites, par dissolution avec du gas carbonique, en ajoutant dans la phase liquide une solution de protéines, ayant un effet stabilisateur sur l'extract contenant du bicarbonate de magnésium, et en employant du gas carboniques à 6 atm, en régime d'absorption totale et des barbotines de dolomite demidécabonates de haute concentration (220 g dolomite/l) La concentration la plus haute du bicarbonate de magnésium obtenue dans les solutions d'extraction a été de 35,8 g MgO/l, à un rendement d'extraction de 72 %.

teine, în proporție volumetrică de 1:4 în barbotine, precum și a dioxidului de carbon de 6 atm, permitte utilizarea unor barbotine de concentrație mare (220 g/l), ceea ce reprezintă o creștere cu 76% a concentrației barbotinelor, față de cele folosite în extracția optimă, fără adăos de stabilizator și la presiunea de o atmosferă a dioxidului de carbon [1].

Concentrația de 35,8 g MgO/l obținută în extract, prin folosirea concomitentă a hidroxizurii de proteine și a dioxidului de carbon la presiunea de 6 atm, este cu 81% mai mare decât concentrația optimă obținută la extracția fără adăos stabilizator și la presiunea de o atmosferă a CO₂ (19,8 g MgO/l) și de 9 ori mai mare decât concentrația extracției obținute în condițiile menționate, din barbotine de concentrația 220 g/l dolomit semicalcinată, exprimat ca necesar.

În concluzie folosirea concomitentă în fază de extracție a oxidului de magneziu din dolomit semicalcinată a dioxidului de carbon la presiunea de 6 atm, în regim de absorție totală, precum și a hidroxizurii de proteine în proporție volumetrică de 1:4 în fază lichidă, la barbotină de concentrație mare (220 g/l dolomit semicalcinată, exprimat în necesar, cu un conținut de 47 g MgO/l), se obține un randament de extracție de 72%, care este de 9 ori mai mare și o concentrație de 35,4 MgO/l în extract, care este de 8 ori mai mare, decât randamentul de extracție și respectiv concentrația lichidă a oxidului de magneziu în extract, obținute în absența dioxidului de carbon.

Se pot obține randamente îmbunătățite și în fazele următoare ale procesului, cum este de exemplu filtrarea (la separarea extractului de reziduul solid) prin folosirea unor filtre sub presiune de dioxid de carbon, în care suspensiile din reziduul de extracție este adus pe filtru, prin sfonare, fără contactul cu aerul atmosferic. În acest mod se preîntâmpină formarea carbonatului basic de magneziu care rămâne pe filtru și se amestecă cu șlamul.

Prin procedeele elaborate, se obține un produs de puritate înaltă, cu un conținut minim de 99,5% oxid de magneziu.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Iann, A. Dinacu, A. Bălcă (Cărbu), *Rev. Chim.*, 11, 4, 198-204, 1960;
2. A. Iann, A. Dinacu, A. Bălcă-Cărbu, *Bol. I.P.R.*, tom XXIII, 3, 29-37, 1971;
3. A. Iann, A. Dinacu, A. Bălcă (Cărbu), *Brevet R.S.R.*, nr. 27185 (C 01 f 5/06) din 18-7-1970;
4. M. Bernart, *Ann. Chimie*, 13 (6), 82, 1961.

Voies d'amélioration de l'efficacité d'extraction de l'oxyde de magnésium des dolomites

On a étudié une voie d'amélioration de l'efficacité du procédé d'extraction de l'oxyde de magnésium des dolomites, par dissolution avec du gaz carbonique, en ajoutant dans la phase liquide une solution de protéines, ayant un effet stabilisant sur l'extract contenant du bicarbonate de magnésium, et en employant du gaz carbonique à 6 atm, en régime d'absorption totale et des barbotines de dolomite décalcifiées de haute concentration (220 g dolomite/l). La concentration la plus haute du bicarbonate de magnésium obtenue dans les solutions d'extraction a été de 35,8 g MgO/l, à un rendement d'extraction de 72%.

C.Z.: 541.1: 678—13

DISTRIBUȚIA SECVENȚELOR ÎN COPOLIMERII ACRILONITRIL-ACID METACRILIC-STIREN-CLORURA DE VINILIDEN

MARGARETA TOMESCU, LUCIA CIOHODARU*

Se tratează problema distribuției secvențelor în copolimerii multicompozenți. Sunt calculate principalele cantități caracteristice ale distribuției: secvențele, unitățile și lungimea medie a secvențelor.

În literatură există puține publicații [1—3] care tratează distribuția secvențelor în copolimerii care conțin mai mult de trei componente. Aceasta se explică prin dificultățile de calcul, care cresc cu numărul monomerilor din sistem.

Folosirea ecuațiilor de compoziție simplificate [4—5] a permis lui Tosi [1] să deducă o schemă simplificată de calcul pentru distribuția secvențelor în copolimerii ternari.

Această lucrare își propune să calculeze distribuția secvențelor pentru copolimerii acrilonitril-acid metacrilic-stiren-clorură de viniliden, aplicînd modelul propus de Tosi, generalizat.

Sinteza, caracterizarea structurală, distribuția compoziției chimice și proprietățile copolimerilor acrilonitril (AN) — acid metacrilic (AM) — stiren (S) — clorură de viniliden (CV) au fost examinate pentru prima dată într-o serie de lucrări anterioare [6—8].

Calcul

Compoziția copolimerilor formați inițial (la conversii sub 5%) a fost calculată cu ecuațiile simplificate propuse de Valvassori și Sartori și separat de Ham [4, 5]. Folosirea acestor ecuații este justificată pentru sistemul examinat care satisface relația impusă:

$$\frac{r_{12} \cdot r_{23} \cdot r_{34} \cdot r_{41}}{0,10 \cdot 0,70 \cdot 2 \cdot 0,37} = \frac{r_{14} \cdot r_{43} \cdot r_{32} \cdot r_{21}}{0,91 \cdot 0,14 \cdot 0,15 \cdot 2,75}$$

$$\frac{\quad}{0,0518} = \frac{\quad}{0,0525}$$

S-au notat cu r_{ij} constantele de copolimerizare binară ale perechilor de monomeri AN (1), AM (2), S (3), CV (4).

Manuscris predat redacției la 27 martie 1978.

* Șef lucrări dr. ing.; Asistent dr. ing. Catedra de chimie fizică și tehnologie electrochimică.

Aplicind schema propusă de Tosi, generalizată pentru un sistem de x componente, se calculează următoarele mărimi caracteristice ale distribuției secvențelor în copolimeri :

1. $\varphi(m_i)_n$, distribuția secvențelor de diferite lungimi și de tipul $(m_i; i = 1, 2 \dots n)$ descrisă de raportul dintre numărul de secvențe de monomer m_i care conțin n unități și numărul total de secvențe m_i :

$$\varphi(m_i)_n = \left(\frac{M_i}{\sum_{k=1}^x M_k r_{ij}^{-1}} \right)^{n-1} \left(1 - \frac{M_i}{\sum_{k=1}^x M_k r_{ij}^{-1}} \right) \quad (1)$$

unde M_i este fracția molară a monomerului „ i ” în substrat.

2. $\bar{n}_i$, lungimea medie a secvențelor m_i de un anumit tip :

$$\bar{n}_i = 1 + \frac{M_i}{\sum_{k=1}^x M_k r_{ij}^{-1} - M_i} \quad (2)$$

3. S_i , numărul de secvențe care corespunde la unitatea de monomer de un anumit tip :

$$S_i = 1/\bar{n}_i \quad (3)$$

4. S , numărul total de secvențe conținute în polimerul multicomponent, cu compoziția m_i exprimată în fracții molare :

$$S = \sum_{i=1}^x m_i S_i \quad (4)$$

5. $U(m_i)_n$, distribuția unităților structurale m_i în secvență de o anumită lungime, n :

$$U(m_i)_n = n \left(\frac{M_i}{\sum_{k=1}^x M_k r_{ij}^{-1}} \right)^{n-1} \left(1 - \frac{M_i}{\sum_{k=1}^x M_k r_{ij}^{-1}} \right)^2 \quad (5)$$

6. F_{ij} , fracția de legături de homosecvențe, care reprezintă raportul dintre numărul de legături $m_i - m_i$ și, numărul total de legături dintre unitățile structurale de monomeri din copolimer :

$$F_{ii} = m_i \frac{M_i}{\sum_{k=1}^x M_k r_{ij}^{-1}} \quad (6)$$

F_{ij} , fracția totală de legături de heterosecvențe a fost calculată cu relația :

$$F_{ij} = 1 - \sum_{i=1}^x F_{ii} \quad (7)$$

Funcțiile de distribuție $\varphi(m_i)_n$ și $U(m_i)_n$ se caracterizează prin momentele de ordinul 2, conform relației:

$$(\sigma_i)_k^2 = \frac{1}{n} \sum_{n=1}^n (\varphi(m_i)_n - \bar{\varphi}(m_i))^2, \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (8)$$

$$k = \text{I, II, ... VI}$$

$\bar{\varphi}(m_i)$ reprezintă momentul de ordinul 1 al distribuției.

Abaterea medie pătratică a distribuției secvențelor în copolimerii cu x componente se calculează cu relația:

$$\sigma_k = \left[\frac{1}{x} \sum_{i=1}^x (\sigma_i)_k \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Calculule s-au efectuat pentru următoarele compoziții M ale amestecului de alimentare exprimate în fracții molare:

$M_1/M_2/M_3/M_4$: I — 0,7/0,1/0,1/0,1

II — 0,6/0,1/0,2/0,1

III — 0,5/0,1/0,3/0,1

IV — 0,3/0,1/0,5/0,1

V — 0,2/0,1/0,6/0,1

VI — 0,1/0,1/0,7/0,1

În calcule s-au introdus următoarele valori pentru constantele de copolimerizare binară:

$r_{12} = 0,10$; $r_{21} = 2,75$ [9]; $r_{13} = 0,04$; $r_{31} = 0,41$; $r_{14} = 0,91$; $r_{41} = 0,37$ [10]; $r_{23} = 0,15$ [11]; $r_{24} = 3,00$; $r_{42} = 0,15$ [12]; $r_{34} = 2,00$; $r_{43} = 0,14$ [10].

Rezultate și discuții

Tabelele 1–6 prezintă dependența compoziției și distribuției secvențelor în copolimerii AN–AM–S–CV formați inițial de compoziția amestecului de alimentare.

Compoziția copolimerilor AN–AM–S–CV exprimată în fracții molare variază în funcție de concentrația monomerilor din amestecul inițial între următoarele valori: 0,1083–0,4190 AN, 0,1496–0,2027 AM, 0,3593–0,6098 S și 0,0126–0,0190 CV.

Catenele liniare ale copolimerilor se caracterizează prin succesiunea întimplătoare a secvențelor. Numărul homosecvențelor de CV din copolimerii examinați este foarte redus și variază între 0,0120–0,0184. Clorura de viniliden intră în catenă sub formă de unități monomerice izolate.

Numărul secvențelor de AN și S aproape egal în copolimerul I, variază simțitor în funcție de compoziția copolimerilor. În copolimerii I–VI numărul homosecvențelor de AN scade de la 0,3509 la 0,1077, iar numărul homosecvențelor de S crește de la 0,3450 la 0,4302.

Tabelul 3

Lungimea medie a secvențelor m_i , $\bar{n}_i$, calculată cu ecuația (2)

Sistem	$\bar{n}_1$	$\bar{n}_2$	$\bar{n}_3$	$\bar{n}_4$
I	1,1939	1,2322	1,0412	1,0305
II	1,0882	1,1470	1,0917	1,0333
III	1,0594	1,1553	1,1549	1,0240
IV	1,0220	1,1167	1,3452	1,0198
V	1,0122	1,1038	1,4981	1,0182
VI	1,0053	1,0934	1,6031	1,0168

Tabelul 4

Numărul secvențelor conținute în macromoleculă, S , calculat cu ecuațiile (3) și (4)

Sistem	$m_1 S_1$	$m_2 S_2$	$m_3 S_3$	$m_4 S_4$	S
I	0,3509	0,1644	0,3450	0,0184	0,8787
II	0,3389	0,1413	0,4132	0,0139	0,9073
III	0,3146	0,1294	0,4357	0,0123	0,8920
IV	0,2401	0,1326	0,4366	0,0120	0,8213
V	0,1840	0,1512	0,4230	0,0126	0,7708
VI	0,1077	0,1702	0,4302	0,0139	0,7220

Tabelul 5

Distribuția unităților de monomer, m_i , în secvențe de diferite lungimi, $U(m_i)_n$, calculată cu ecuația (5)

Sistem	Monomer	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$	$n = 10$	$n = 11$
I	m_1	0,7015	0,2278	0,0552	0,0120	0,0020						
	m_2	0,6587	0,2480	0,0699	0,1760	0,0040	0,0006	0,0001				
	m_3	0,9224	0,0730	0,0042	0,0002							
	m_4	0,9417	0,0556	0,0024								
II	m_1	0,8292	0,1482	0,0198	0,0020	0,0002						
	m_2	0,7600	0,1948	0,0372	0,0064	0,0010	0,0001					
	m_3	0,0839	0,1408	0,0177	0,0019	0,0002						
	m_4	0,9366	0,0602	0,0029	0,0001							
III	m_1	0,8993	0,0978	0,0078	0,0004							
	m_2	0,7493	0,2014	0,0405	0,0072	0,0010						
	m_3	0,7498	0,2010	0,0402	0,0072	0,0010						
	m_4	0,9537	0,0446	0,0015								
IV	m_1	0,9575	0,0410	0,0012								
	m_2	0,8019	0,1674	0,0261	0,0036	0,0004						
	m_3	0,5526	0,2834	0,1089	0,0372	0,0115	0,0036	0,0010	0,0003			
	m_4	0,9616	0,0372	0,0010								
V	m_1	0,9757	0,0238	0,0004								
	m_2	0,8208	0,1542	0,0217	0,0027	0,0003						
	m_3	0,4456	0,2962	0,1476	0,0652	0,0270	0,0108	0,0042	0,0016	0,0005	0,0002	
	m_4	0,9647	0,0342	0,0009								
VI	m_1	0,9894	0,0104									
	m_2	0,9365	0,1428	0,0183	0,0020							
	m_3	0,3347	0,2820	0,1692	0,1000	0,0420	0,0264	0,012	0,0056	0,0027	0,0010	0,0005
	m_4	0,9673	0,3180	0,0006								

Tabelul 6

Fracțiile de legătură dintre homosecvențe, F_{ii} , calculate cu ecuația (6) și fracțiile de legătură dintre heterosecvențe, F_{ij} , calculate cu ecuația (7)

Sistem	F_{11}	F_{22}	F_{33}	F_{44}	F_{ij} , total
I	0,0680	0,0382	0,0142	0,0005	0,8791
II	0,0332	0,0207	0,0379	0,0004	0,9078
III	0,0182	0,0200	0,0675	0,0002	0,8941
IV	0,0052	0,0161	0,1507	0,0002	0,8278
V	0,0022	0,0157	0,2107	0,0002	0,7712
VI	0,0005	0,0159	0,2907	0,0002	0,6927

Spre deosebire de copolimerii binari statistici ale căror catene sînt în general formate prin succesiunea homosecvențelor lungi, de diferite mărimi, în catena copolimerilor multicompenți I—VI sînt prezente homosecvențe scurte alcătuite în majoritate din 1—2 unități monomerice.

În catenele copolimerilor V și VI, care conțin peste 63% S sînt prezente homosecvențe de lungimi diferite care se succed întîmplător cu secvențe scurte de AN, AM și CV formate în majoritate din una sau două unități monomerice.

Pentru copolimerii V și VI s-au obținut cele mai mari valori pentru fracția de legătură F_{33} și cele mai mici valori pentru fracția totală de heterolegături.

Aceste concluzii ne permit să prevedem un grad de cristalinitate mai mare la copolimerii formați în sistemele V și VI.

Tabelul 7 prezintă valorile parametrilor statistici σ , calculate pentru funcțiile de distribuție $\varphi(m_i)_n$ și $U(m_i)_n$.

Tabelul 7
Caracterizarea distribuțiilor $\varphi(m_i)_n$ și $U(m_i)_n$
prin parametrii de heterogenitate σ , calculați cu
ecuațiile (8) și (9)

Sistem	$\sigma_{k,\varphi(m_i)_n}$	$U(m_i)_n \sigma_{k,\xi}$
I	0,3841	0,3407
II	0,3909	0,3315
III	0,3853	0,3514
IV	0,3907	0,3757
V	0,3925	0,3631
VI	0,3978	0,3791

Pentru distribuțiile perfect regulate $\sigma_k = 0$. Devierea valorii σ_k de la zero dă informații asupra eterogeneității microstructurii. Pentru copolimerii examinați $\sigma_k \neq 0$, iar dezordinea întîmplătoare a distribuției secvențelor crește în ordinea I—VI.

Ținînd seama de dependența proprietăților de distribuția secvențelor în copolimeri, se poate aprecia însemnătatea acestui indicator numeric în calcule de optimizare, care permite compararea copolimerilor cu distribuții diferite.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Tosi, *Europ. Polym. J.*, **6**, 161 (1970).
2. T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Chem. Phys.*, **12**, 205 (1944).
3. J.A. Seiner, *J. Polym. Lett.*, **2**, 985 (1964).
4. A. Valvasori, G. Sartori, *Chim. Ind (Milano)*, **44**, 1091 (1962).
5. G. E. Ham, *J. Polym. Sci., A* **2**, 2735 (1964).
6. M. Tomescu și colab., patent RSR 60085, 7 ian. 1975.
7. M. Tomescu, I. Demetrescu, D. Oancea, *Rev. Roumaine Chim.*, **22**, 1267 (1977).
8. M. Tomescu, *Rev. Roumaine Chim.*, sub tipar.
9. C. Simionescu, N. Asandei, A. Liga, *Makromol. Chem.*, **110**, 278 (1967).
10. F.M. Lewis, E.R. Mayo, W.F. Hulse, *J. Amer. Chem. Soc.*, **17**, 170 (1945).
11. E. Chapin, G.E. Ham, C.L. Millo, *J. Polym. Sci.*, **4**, 597 (1949).
12. T. Alfrey, J. Bohrer, H. Haas, F. Lewis, *J. Polym. Sci.*, **5**, 719 (1950).
13. J. Guzman-Perote, J. Guillot, M. Bert, A. Guyot, *Europ. Polym. J.*, **9**, 631 (1973).
14. A.L. Goldenberg, S.G. Liubentokii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **179**, 900 (1968).
15. M. Tomescu, K. Puzsai, *Mat. plastice*, sub tipar.
16. P.F. Marconi, R. Tartarelli, M. Capovani, *Ing. Chim. Ital.*, **7**, 1 (1971).

Sequence Distribution in the Copolymers Acrylonitril-Methacrylic Acid-Styrene-Vinylidene Chloride

The problem of sequence distribution in multicomponent copolymers is treated. The main quantities characteristic of the distribution: sequence, unit and average sequence length are calculated.

BIBLIOGRAPHY

1. E. A. Mironov, *Trudy Vsesoyuznogo Nauchnogo Tsentra*, 1957, No. 1, p. 101.
2. E. A. Mironov, *Trudy Vsesoyuznogo Nauchnogo Tsentra*, 1957, No. 1, p. 101.
3. E. A. Mironov, *Trudy Vsesoyuznogo Nauchnogo Tsentra*, 1957, No. 1, p. 101.
4. E. A. Mironov, *Trudy Vsesoyuznogo Nauchnogo Tsentra*, 1957, No. 1, p. 101.
5. E. A. Mironov, *Trudy Vsesoyuznogo Nauchnogo Tsentra*, 1957, No. 1, p. 101.
6. E. A. Mironov, *Trudy Vsesoyuznogo Nauchnogo Tsentra*, 1957, No. 1, p. 101.
7. E. A. Mironov, *Trudy Vsesoyuznogo Nauchnogo Tsentra*, 1957, No. 1, p. 101.
8. E. A. Mironov, *Trudy Vsesoyuznogo Nauchnogo Tsentra*, 1957, No. 1, p. 101.
9. E. A. Mironov, *Trudy Vsesoyuznogo Nauchnogo Tsentra*, 1957, No. 1, p. 101.
10. E. A. Mironov, *Trudy Vsesoyuznogo Nauchnogo Tsentra*, 1957, No. 1, p. 101.
11. E. A. Mironov, *Trudy Vsesoyuznogo Nauchnogo Tsentra*, 1957, No. 1, p. 101.
12. E. A. Mironov, *Trudy Vsesoyuznogo Nauchnogo Tsentra*, 1957, No. 1, p. 101.
13. E. A. Mironov, *Trudy Vsesoyuznogo Nauchnogo Tsentra*, 1957, No. 1, p. 101.
14. E. A. Mironov, *Trudy Vsesoyuznogo Nauchnogo Tsentra*, 1957, No. 1, p. 101.
15. E. A. Mironov, *Trudy Vsesoyuznogo Nauchnogo Tsentra*, 1957, No. 1, p. 101.
16. E. A. Mironov, *Trudy Vsesoyuznogo Nauchnogo Tsentra*, 1957, No. 1, p. 101.

Leptothorax is distributed in the *Leptothorax* group, *Leptothorax* is distributed in the *Leptothorax* group.

The problem of the distribution of *Leptothorax* in the *Leptothorax* group is a problem of the distribution of *Leptothorax* in the *Leptothorax* group.

C.Z.: 546.562+547.466'283'827

543.2

COMBINAȚII COMPLEXE MIXTE ALE CU(II) CU 3-AMINO-1-PROPANOL ȘI PIRIDINA

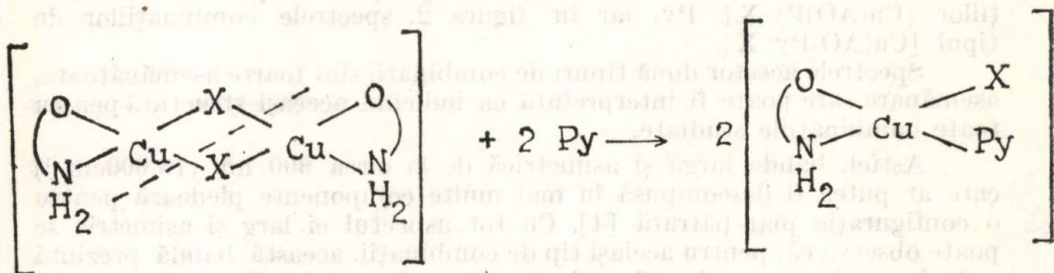
IOANA JITARU, MAGDALENA DINCULESCU*

În lucrare se prezintă rezultatele obținute în sinteza și caracterizarea unor combinații complexe mixte ale Cu(II) cu piridina (Py) și 3-amino-1-propanol (AOH) care corespund următoarelor două tipuri generale: $[\text{Cu}(\text{AO})\text{PyX}] \cdot \text{Py}$ și $[\text{Cu}(\text{AO})\text{PyX}]$ unde $\text{AO} = \text{H}_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}^-$, $\text{Py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$.

Combinațiile noi obținute sint caracterizate prin analiză chimică elementară, determinări de conductivitate electrică moleculară, spectre electronice și spectre I.R. Datele obținute sint interpretate în sensul stabilirii stereochemiei celei mai probabile a combinațiilor obținute.

Într-o lucrare anterioară [1] au fost prezentate rezultatele obținute în studiul capacității de complexare a 3-amino-1-propanolului asupra unor săruri de Cu(II). Cu această ocazie s-au obținut câteva tipuri de combinații complexe monomere și combinațiile dimere de tipul: $[\text{Cu}(\text{AO})\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$) în care halogenul sau pseudohalogenul funcționează foarte probabil în punte (fapt confirmat de determinările de masă moleculară ca și de analiza spectrelor I.R. ale acestor combinații). Pentru obținerea unor date suplimentare în sprijinul formulării combinațiilor dimere de tipul $[\text{Cu}(\text{AO})\text{X}]_2$ cu liganzii X în punte, a fost studiată reacția acestor combinații cu o serie de amine cu putere complexantă ridicată (NH_3 , Py , En).

În prezența amoniacului și etilendiaminei combinațiile dimere rămân nemodificate. În prezența piridinei însă, combinațiile complexe dimere se scindează; puntea formată de anionii X se rupe și se formează un nou tip de combinație complexă conținând ca liganzi atât 3-amino-1-propanolul cât și piridina:



În urma studiului efectuat au fost obținute câteva combinații complexe mixte, noi, ale Cu(II) cu 3-amino-1-propanol (AOH) și piridină (Py),

Manuscris predat redacției la data de 16 martie 1979

* Șef lucrări, dr.; As. dr. Catedra Chimie și Tehnologie anorganică

apartinind urmatoarelor doua tipuri generale : $[\text{Cu}(\text{AO})\text{PyX}] \cdot \text{Py}$ și $[\text{Cu}(\text{AO})\text{PyX}]$, unde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$; $\text{Py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; $\text{AO} = \text{H}_2\text{N} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O} -$

Combinatiile noi obtinute au fost caracterizate prin analiza chimica elementara si determinari de conductivitate electrica moleculara. Stereochimia probabil a acestor combinatii s-a stabilit pe baza analizei spectrelor electronice si a spectrelor de vibratie.

Determinări de conductivitate electrică moleculară

Formularea atribuită combinațiilor complexe studiate, în sensul stabilirii tipului de electrolit a fost confirmată de determinarea conductivităților lor electrice moleculare. Datele obținute, prezentate în tabelul 1, confirmă natura de neelectrolit a combinațiilor studiate.

Tabelul 1 :

Conductivități electrice moleculare

Combinatia complexă	Conductivitate moleculară ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	Tipul de electrolit
$[\text{Cu}(\text{AO})\text{PyCl}]\text{Py}$	25,20	neelectrolit
$[\text{Cu}(\text{AO})\text{PyCl}]$	20,18	neelectrolit
$[\text{Cu}(\text{AO})\text{PyBr}]\text{Py}$	23,50	neelectrolit
$[\text{Cu}(\text{AO})\text{PyBr}]$	18,50	neelectrolit
$[\text{Cu}(\text{AO})\text{Py}(\text{NCS})]\text{Py}$	20,30	neelectrolit
$[\text{Cu}(\text{AO})\text{Py}(\text{NCS})]$	19,75	neelectrolit

Această atribuire s-a făcut pe baza indicațiilor existente în literatură referitoare la metodele de determinare a tipului de electrolit în soluții de dimetilformamidă. [2,3].

Spectre electronice

Spectrele electronice în reflexie înregistrate pentru combinațiile studiate contribuie la elucidarea stereochemiei acestora.

Pentru ilustrare, în figura 1, sînt reprezentate spectrele combinațiilor $[\text{Cu}(\text{AO})\text{PyX}] \cdot \text{Py}$, iar în figura 2, spectrele combinațiilor de tipul $[\text{Cu}(\text{AO})\text{PyX}]$.

Spectrele acestor două tipuri de combinații sînt foarte asemănătoare, asemănare care poate fi interpretată ca indicînd aceeași structură pentru toate combinațiile studiate.

Astfel, banda largă și asimetrică de la circa 600 nm (16.600 cm^{-1}) care ar putea fi descompusă în mai multe componente pledează pentru o configurație plan-pătrată [4]. Cu tot aspectul ei larg și asimetric se poate observa că, pentru același tip de combinații, această bandă prezintă o deplasare hipsocromă în funcție de natura ligandului X , deplasare care permite stabilirea unei serii spectrochimice de tipul : $\text{Br} < \text{Cl} \leq \text{NCS}$.

Atribuirea acestei structuri combinațiilor studiate, pe baza spectrelor electronice în domeniul vizibil este în deplină concordanță cu atribuirile făcute în literatura de specialitate pentru combinațiile $\text{Cu}(\text{II})$, [5-8].

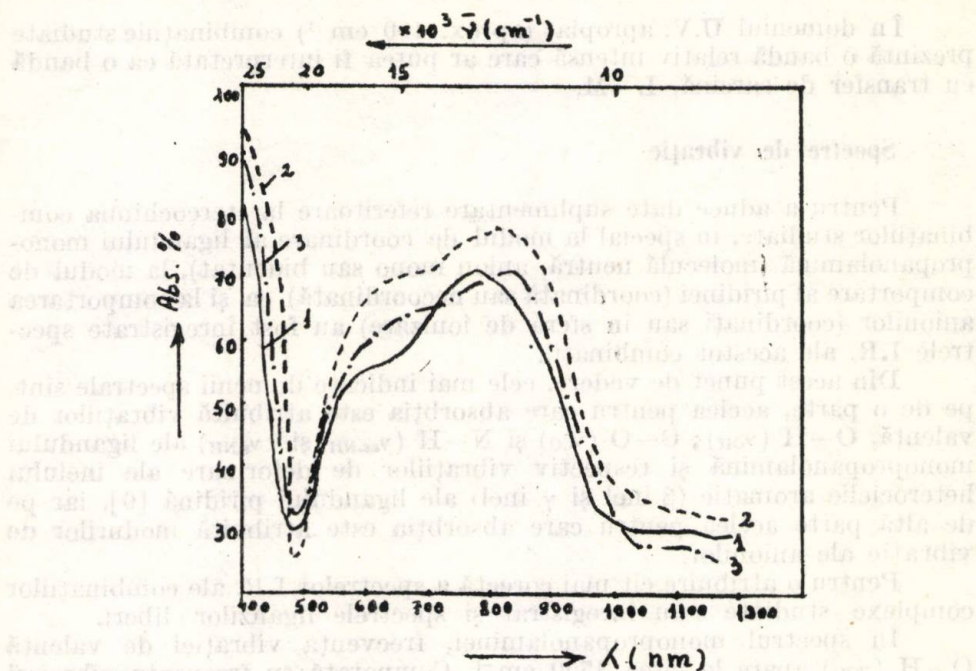


Figura 1: Spectrele electronice în reflexie ale combinațiilor
[Cu(AO)PyX]Py, (1-X=Cl; 2-X=Br; 3-X=NCS)

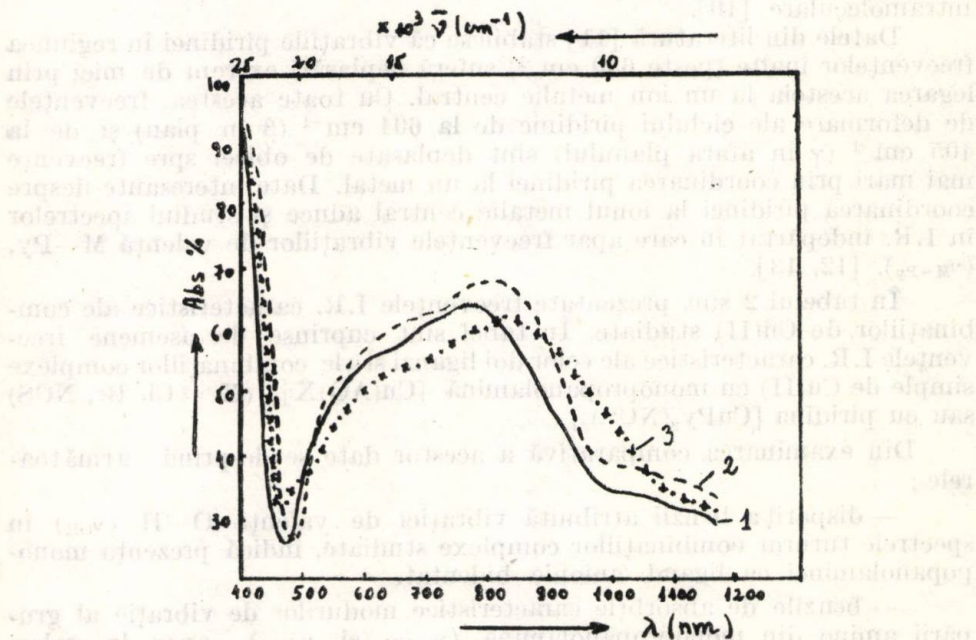


Figura 2: Spectrele electronice în reflexie ale combinațiilor
[Cu(AO)PyX], 1-X=Cl; 2-X=Br; 3-X=NCS)

În domeniul U.V. apropiat (aprox. 400 cm^{-1}) combinațiile studiate prezintă o bandă relativ intensă care ar putea fi interpretată ca o bandă cu transfer de sarcină, $L \rightarrow M$.

Speetre de vibrație

Pentru a aduce date suplimentare referitoare la stereochemia combinațiilor studiate, în special la modul de coordonare al ligandului monopropanolamină (moleculă neutră, anion mono sau bidentat), la modul de comportare al piridinei (coordinată sau necoordinată) ca și la comportarea anionilor (coordinați sau în sfera de ionizare) au fost înregistrate spectrele I.R. ale acestor combinații.

Din acest punct de vedere, cele mai indicate domenii spectrale sînt, pe de o parte, acelea pentru care absorbția este atribuită vibrațiilor de valență, $O-H$ (ν_{OH}); $C-O$ (ν_{CO}) și $N-H$ ($\nu_{as,NH}$ și $\nu_{s,NH}$) ale ligandului monopropanolamină și respectiv vibrațiilor de deformare ale inelului heterociclic aromatic (β inel și γ inel) ale ligandului piridină [9], iar pe de altă parte acelea pentru care absorbția este atribuită modurilor de vibrație ale anionilor.

Pentru o atribuire cât mai corectă a spectrelor I.R. ale combinațiilor complexe studiate s-au înregistrat și spectrele liganzilor liberi.

În spectrul monopropanolaminei, frecvența vibrației de valență $O-H$ (ν_{OH}) apare la circa 3550 cm^{-1} . Comparată cu frecvența vibrației de valență ν_{OH} din alcoolii primari ($3650-3590\text{ cm}^{-1}$) această valoare indică prezența în monopropanolamină a legăturilor de hidrogen inter și intramoleculare [10].

Datele din literatură [11] stabilesc că vibrațiile piridinei în regiunea frecvențelor înalte (peste 650 cm^{-1}) suferă deplasări extrem de mici prin legarea acesteia la un ion metalic central. Cu toate acestea, frecvențele de deformare ale ciclului piridinic de la 604 cm^{-1} (β în plan) și de la 405 cm^{-1} (γ în afara planului) sînt deplasate de obicei spre frecvențe mai mari prin coordonarea piridinei la un metal. Date interesante despre coordonarea piridinei la ionul metalic central aduce și studiul spectrelor în I.R. îndepărtat în care apar frecvențele vibrațiilor de valență $M-Py$, (ν_{M-Py}). [12, 13].

În tabelul 2 sînt prezentate frecvențele I.R. caracteristice ale combinațiilor de $Cu(II)$ studiate. În tabel sînt cuprinse de asemenea frecvențele I.R. caracteristice ale celor doi liganzi și ale combinațiilor complexe simple de $Cu(II)$ cu monopropanolamină $[Cu(AO)X]_2$, ($X = Cl, Br, NCS$) sau cu piridina $[CuPy_2(NCS)_2]$.

Din examinarea comparativă a acestor date se desprind următoarele:

— dispariția benzii atribuită vibrației de valență $O-H$ (ν_{OH}) în spectrele tuturor combinațiilor complexe studiate, indică prezența monopropanolaminei ca ligand anionic bidentat.

— benzile de absorbție caracteristice modurilor de vibrație al grupării amino din monopropanolamină ($\nu_{as,NH}$ și $\nu_{s,NH}$), apar la valori mai mici în comparație cu ligandul liber, ceea ce indică coordonarea acesteia prin intermediul azotului, în toate aceste combinații.

Tabelul 2

Frecvențele IR caracteristice ale combinațiilor complexe studiate și atribuțiile lor probabile (cm⁻¹)

Combinatia	ν_{OH}	ν_{asNH}	ν_{sNH}	δ_{NH_2}	ν_{CO}	β_{inel}	γ_{inel}	ν_{CN} , ν_{CS}
AOH*	3450 (p,l)	3290 (p,l)	3170	1615 (m,l)	1055 (p,a)	—	—	—
Py**	—	—	—	—	—	604 (m,a)	405 (m,a)	—
[Cu(AO)Cl] ₂	—	3190 (s,l)	3080 (um)	1595 (m,l)	1040 (m,a)	—	—	—
[Cu(AOPyCl)]Py	—	3240 (s,l)	3100 (um)	1600 (m,s)	1048 (m,a)	606 (s,a) 645 (m,l)	405 (s,a) 450 (m,l)	—
[Cu(AO)PyCl]	—	3235 (s,l)	3090 (um)	1600 (m,l)	1045 (m,a)	648 (m,l)	450 (m,l)	—
[Cu(AO)Br] ₂	—	3195 (s,l)	3085 (um)	1600 (m,l)	1040 (m,a)	—	—	—
[Cu(AO)PyBr]Py	—	3230 (s,l)	3090 (um)	1595 (m,l)	1040 (m,a)	604 (s,a) 650 (m,l)	405 (s,a) 465 (m,l)	—
[Cu(AO)PyBr]	—	3230 (s,l)	3090 (um)	1600 (m,l)	1045 (m,a)	640 (m,l)	450 (m,l)	—
[Cu(AO)NCS] ₂ · H ₂ O	3310 (m,l) benzi H ₂ O	3200 (s,l)	3150 (s,l)	1595 (m,l)	1045 (p,a)	—	—	2110 (p,a) 890 (s,a)
[CuPy(NCS) ₂]	—	—	—	—	—	644 (s,a)	440 (m,l)	2100 (p,a) 830 (s,a)
[Cu(AO)Py(NCS)] · Py	—	3200 (s,l)	3090 (um)	1600 (m,l)	1040 (m,a)	608 (m,a) 650 (m,l)	407 (s,a) 477 (s,l)	2100 (p,a) 845 (s,a)
[Cu(AO)Py(NCS)]	—	3210 (s,l)	3100 (um)	1600 (m,l)	1040 (m,a)	640 (m,l)	467 (s,l)	2090 (p,a) 835 (s,a)

p — bandă puternică; m — bandă medie; s — bandă slabă; a — bandă ascuțită; l — bandă largă
 * AOH = H₂N — C₃H₆ — OH; AO = H₂N — C₃H₆ — O; ** Py = C₅H₅N.

— banda de absorbție atribuită vibrației de valență C—O, ν_{CO} se regăsește în toate combinațiile, aproximativ în același domeniu ca și pentru ligandul liber.

— în spectrele I.R. ale combinațiilor $[Cu(AO)PyX]$. Py apar atit benzi caracterstice vibrațiilor de deformare ale piridinei libere la 605 cm^{-1} (β inel) și respectiv 405 cm^{-1} (γ inel), cit și benzi deplasate spre frecvențe mai înalte, respectiv 645 cm^{-1} (β inel) și 450 cm^{-1} (γ inel) caracteristice piridinei legate, confirmând formularea atribuită acestor combinații;

— în spectrele I.R. ale combinațiilor $[Cu(AO)PyX]$ frecvențele vibrațiilor de deformare ale piridinei sînt deplasate spre valori mai ridicate, la 648 cm^{-1} (β inel) și 450 cm^{-1} (γ inel), asemănător cu cele din combinația $[CuPy_2(NCS)_2]$ indicînd coordinarea piridinei la ionul $Cu(II)$;

— frecvențele vibrațiilor de valență M—Py din domeniul I.R. îndepărtat care ar putea aduce date suplimentare referitoare la coordinarea piridinei sînt foarte probabil mascate (cel puțin parțial) de vibrațiile de valență M—N sau M—O (datorate coordinării monopropanolaminei).

Spectrele I.R. ale combinațiilor cu $X = CNS$ dau informații referitoare la funcția anionului CNS în aceste combinații. Astfel, prezența în spectrul acestor combinații a unei benzi relativ puternice, ascuțite la 2100 cm^{-1} (ν_{CN}) și a unei benzi mai slabe la 830 cm^{-1} (ν_{CS}) conduce la atribuirea unei structuri cu anionul CNS legat prin N de $Cu(II)$. Regiunea frecvențelor vibrațiilor de deformare, δ_{NCS} este foarte probabil mascată de vibrațiile ciclului piridinic [14—16].

Partea experimentală

I. Sinteză și analiza combinațiilor complexe

1. $[Cu(AO)PyX] \cdot nH_2O$, $X = Cl, Br, NCS$.

0,5 g combinație complexă $[Cu(AO)X]_2 \cdot nH_2O$ ($X = Cl, Br, n = 0$; $X = NCS, n = 1$) proaspăt preparată este tratată în 5 ml eter etilic cu 1,5 ml Py. Amestecul este agitat și ținut în soluție 24 ore, după care este filtrat și spălat cu eter etilic. Se obțin combinații complexe cristaline; de culoare verde închis ($X = Cl, Br$) sau verde-turcoaz ($X = NCS$) care se usucă la aer.

$[Cu(AO)PyCl]Py$: calculat: Cu, 19,17; N, 12,68; Cl, 10,70; găsit: Cu, 19,31; N, 12,55; Cl, 11,10%.

$[Cu(AO)PyBr]Py$: calculat: Cu, 16,82; N, 11,12; Br, 21,15; găsit: Cu, 16,20; N, 11,20; Br, 20,73%.

$[Cu(AO)Py(NCS)]Py$: calculat: Cu, 17,95; N, 15,83; NCS, 16,39; găsit: Cu, 18,20; N, 15,95; NCS, 15,90%.

2. $[Cu(AO)PyX]$, $X = Cl, Br, NCS$.

Combinațiile complexe de forma $[Cu(AO)PyX]$ Py obținute în eter după metoda indicată mai sus, sînt filtrate, spălate cu mult alcool etilic și uscate în aer. Se obțin combinații cristaline de culoare verde sau verde-turcoaz. Prin uscarea combinațiilor $[Cu(AO)PyX]$ Py la vid se obțin de asemenea combinațiile $[Cu(AO)PyX]$.

[Cu(AO)PyCl]: calculat: Cu, 25, 19; N, 11, 10; Cl, 14, 06; găsit: Cu, 25, 30; N, 11, 75; Cl, 14, 70%.

[Cu(AO)PyBr]: calculat: Cu, 21, 28; N, 9, 37; Br, 33, 12; găsit: Cu, 21,35; N, 10,05; Br, 33, 45%.

[Cu(AO)Py(NCS)]: calculat: Cu, 23,12; N, 15,29; NCS, 21,12; găsit: Cu, 23,10; N, 15,50; NCS, 20,75%.

II. Măsurători de conductivitate electrică moleculară

Determinările de conductivitate electrică moleculară au fost efectuate la temperatura camerei cu un aparat Karl Zeiss Jena type II. Constanta celei conductometrice, $k = 0,52$.

III. Spectre electronice

Spectrele electronice au fost înregistrate la temperatura camerei folosind un spectrofotometru VSU-2G. Materialul de referință folosit a fost oxidul de magneziu.

IV. Spectre de vibrație

Spectrele de vibrație au fost înregistrate la temperatura camerei cu ajutorul unui spectrofotometru Perkin Elmer, folosind tehnica pastilării cu bromură de potasiu sau în Nujoll.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Brezeanu, I. Jitaru, Rev. Roumaine Chim., 18, 2039 (1973)
2. J. V. Quagliano, J. Fujita, D. J. Phillips, J. Amer. Chem. Soc., 83, 3370, (1961).
3. I. F. Jonug, R. D. Gillard, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), 2176 (1964)
4. L. Sacconi, M. Ciampolini, J. Chem. Soc. (A), 276 (1964).
5. P. H. Jensen, Acta Chem. Scand., 25, 1753 (1971).
6. B. G. Gasanov, S. V. Gnum-Grzhimailo, Kristalografiya, 4, 732, (1959)
7. E. Uhlig, K. Staiger, Z. Anorg. Chem., 346, 21 (1966).
8. M. V. Artemenko, K. F. Slyusarenko, Zhur, Neorg. Khim., 13, 2701 (1968).
9. M. Avram, Gh. D. Mateescu, Spectroscopia în infraroșu, Aplicații în chimia organică, Editura tehnică, 1966, p. 554.
10. L. J. Bellamy, Infrared Spectra of Complex Molecules, London, New-York, 1958, p. 108.
11. K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley-Interscience, New-York, London, 1963, p. 212.
12. N. S. Gill, R. S. Nuttall, D. E. Scaife, D. W. A. Sharp, J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 79 (1961).
13. R. J. H. Clark, C. S. Williams, Inorg. Chem. 4, 350 (1965).
14. A. Turco, C. Pecile, Nature, 191, 66 (1961).
15. J. Lewis, R. S. Nyholm, P. W. Smith, J. Chem. Soc., 4590 (1961).
16. A. Sabatini, I. Bertini, Inorg. Chem., 4, 959 (1965).

Cu(II) Mixed Coordination Compounds with 3-amino-1-propanol and Pyridine

This work presents the results obtained in synthesis and characterisation of some Cu(II) mixed coordination compounds with pyridine (Py) and 3-amino-1-propanol (AOH). They correspond to two following general types: $[\text{Cu}(\text{AO})\text{PyX}]$, Py and $[\text{Cu}(\text{AO})\text{PyX}]$ where $\text{AO} = \text{H}_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}$, $\text{Py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br, NCS. These compounds were characterized by elemental chemical analysis, molecular electrical conductivity measurements, electronic and vibrational spectra. On the base of the obtained data, attempts are made to attribute the most probable stereochemistry of the compounds under study.

METALURGIE

C.Z. 669.21/23

POSIBILITĂȚI DE OBTINERE A CONCENTRATELOR DE METALE RARE DIN MATERII PRIME INDIGENE. I

LUCIA TOCACI, LIGIA STOICA, CRIȘU BOBOICEANU *

În lucrare sînt prezentate cercetările de laborator efectuate pentru studierea posibilităților de valorificare complexă a unor materii prime indigene cu conținut de metale rare și de creștere a extracției componenților minerali utili, principali și accesorii. Rezultatele încercărilor indică o bună selectivitate a procedeelelor de concentrare alese și o calitate corespunzătoare utilizării în metalurgia extractivă a concentratelelor cu conținut de titan obținute.

Considerații generale

Încercările de valorificare complexă a unor materii prime indigene pentru obținerea concentratelelor de metale rare, se înscriu în contextul preocupărilor privind utilizarea complexă a materiei prime minerale indigene și creșterea gradului de extracție a tuturor componenților minerali utili, principali și accesorii în prepararea substanțelor minerale utile pentru metalurgie.

Tehnologiile de valorificare a materiilor prime cu conținut de metale rare sînt caracterizate prin scheme și operații de mare complexitate, în care se combină adeseori procedeele de preparare (metalurgie) cu cele hidrometalurgice și pirometalurgice sau cu procedee specifice industriei chimice.

Complexitatea tehnologiilor de obținere a concentratelelor de metale rare constă, pe de o parte în condițiile de calitate impuse produselor finite, iar pe de altă parte conținutul redus în util a materiei prime supuse preparării și asocierea utilului cu alte elemente, conduce la dificultăți tehnologice.

Aceasta justifică orientarea cercetărilor pentru stabilirea unor tehnologii eficiente, care să permită obținerea concentratelelor de metale rare cu înalt grad de puritate, accesibile industriilor consumatoare.

Cercetările efectuate și prezentate în lucrare au condus la ideea valorificării complexe a nisipurilor aluvionare cu conținut de metale rare, cu posibilitatea obținerii următoarelor produse: concentrat de rutil, concentrat de ilmenit, concentrat de zircon, concentrat de titano-magnetit, concentrat de nisip cuarțos, concentrat de pămînturi rare.

În prima etapă s-a urmărit obținerea concentratelelor cu conținut de titan utilizabile în metalurgia extractivă.

Manuscris predat redacției la data de 27 februarie 1979

* Șef lucrări dr. ing. Catedra Metalurgia metalelor neferoase. Șef. lucrări dr. ing. Catedra Inginerie chimică; Ing. C.C.P.M.R. Măgurele

1. Condiții de calitate pentru concentratele de titan.

Calitatea concentratelor de titan este dată de conținutul minim în TiO_2 și conținuturile maxim admisibile în elemente nocive (cromul impurifică albul de titan făcându-l neutilizabil în industria lacurilor și vopselelor, uleiul și fosforul sînt penalizate în metalurgie, etc.).

O compoziție chimică aproximativă a concentratelor de titan este : TiO_2 — min. 39 % ; SiO_2 — max. 3,5 % (4,5 %) ; Cr_2O_3 — max. 0,1 % ; S — max. 0,5 % ; P_2O_5 — max. 0,1 % ; V_2O_5 — max. 0,4 % ; Al_2O_3 — max. 3 %.

Concentratele de titan ilmenitice comercializate pe piața mondială respectă în general un conținut de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ mai mic de 45 % și un raport $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,9$. În funcție de natura zăcămintului, conținuturile maxim admisibile în elemente nocive pot fi în afara limitelor (se stabilesc după efectuarea cercetărilor privind condițiile, modul și domeniul de utilizare).

Calitatea impusă concentratelor de titan (min. 39—44 % TiO_2) este o condiție deosebit de severă, deoarece aceasta reprezintă un conținut de circa 98 % mineral util în concentrat, grad de puritate care se realizează rareori prin operații de preparare mecanică.

1.2. Obținerea concentratelor de titan din nisipuri aluvionare.

Procedeele mecanice de prelucrare a nisipurilor aluvionare cu conținut de ilmenit, rutil și zircon (concentrare pe jghiaburi spirale, mese de concentrare, separare magnetică și electrostatică) nu sînt foarte eficiente. Separarea magnetică este aplicabilă ilmenitului puternic magnetic (cu susceptibilitatea magnetică apropiată de a magnetitei) și se realizează în cîmpuri de intensitate medie, uscat (măcinare la 0,3 mm) și umed (la finețe avansată — 0,075 mm). Frația nemagnetică (rutilul și zirconul) poate fi separată electrostatic, dar această operație are un caracter complicat (uscarea, încălzirea materialului, alimentare în monostrat, intensitate ridicată) și din acest motiv sînt preferate alte procedee (flotație sau separare magnetică după prăjirea reducătoare a amestecului de rutil și zircon).

Flotația mineralelor grele poate fi realizată selectiv, dar extracția maximă se obține la flotația colectivă în mediu neutru sau slab acid (5,9—6,4) după deșlamare prealabilă, utilizînd drept colector acid oleic, săpun sulfatic sau ulei de Tall. Separarea zirconului de mineralele de titan prezente în concentratul colectiv se poate realiza : flotînd zirconul cu săpun sulfatic și depresînd mineralele de titan ; flotînd ilmenitul și rutilul și depresînd zirconul ; separînd concentratele individuale de ilmenit, rutil și zircon.

2. Partea experimentală.

Încercările efectuate au urmărit valorificarea mineralelor cu conținut de titan prezente în nisipurile aluvionare, cu obținerea unui concentrat de Ti de calitate corespunzătoare.

Înainte încercărilor de concentrare propriu-zise s-au efectuat încercări preliminare (analize granulometrice urmărind repartiția materialului pe clase granulometrice și analize chimice ale probei brute și claselor granulometrice), cu scopul de a obține informații asupra posibilităților de concentrare.

În esență, încercările de concentrare au constatat într-o separare pe mese de concentrare cu obținerea unui preconcentrat gravitațional de minerale grele și tratarea lui ulterioară prin flotatie, pentru a permite valorificarea tuturor componentilor utili principali și accesorii. În final, s-a obținut un concentrat de ilmenit și rutil cu un conținut de ~31% TiO_2 , iar ca element util accesoriu a fost recuperat zirconul ca ZrSiO_4 la un conținut de 30% ZrO_2 .

2.1. Studiul probei de material.

2.1.1. Compoziția mineralogică.

Studiul mineralogic al probei de nisip utilizat în cercetări indică prezența a numeroase minerale de titan, dar într-o proporție redusă. Importanță deosebită prezintă ilmenitul (FeTiO_3) și rutilul (TiO_2).

Ilmenitul — FeTiO_3 „hematita titaniferă” are un conținut teoretic de circa 36,8% Fe, 31,6% Ti și 31,6% O_2 . Ca urmare a disocierii ilmenitului se formează leucocsenul, prezent în nisip în urme (leucocsenul este o soluție solidă de TiO_2 în FeO și Fe_2O_3 în stare de disociere).

Bioxidul de titan — TiO_2 — este prezent în nisipul studiat în toate cele 3 modificații naturale cristaline polimorfe: rutilul (0,2%) brookit și anatas (în urme). Rutilul este chimic foarte stabil și din acest motiv se concentrează în aluviuni până la 35%, dar în nisipul studiat reprezintă unități de procent. Rutilul conține 60% Ti (teoretic).

Sfenul- $\text{CaOTiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ — este prezent în urme.

Zirconul — ZrSiO_4 , mineral chimic stabil este prezent în proporție de max. 0,5%. Teoretic, zirconul conține 67,1% ZrO_2 . Se menționează că nisipurile cu un conținut mai mare de 0,2—0,3% ZrO_2 pot fi exploatare rentabil.

Într-o proporție relativ ridicată nisipul are disten (3—10%) și mice (3—8%).

Cuarțul — SiO_2 — constituie 75—90% din masa nisipului.

2.1.2. Compoziția granulometrică și chimică.

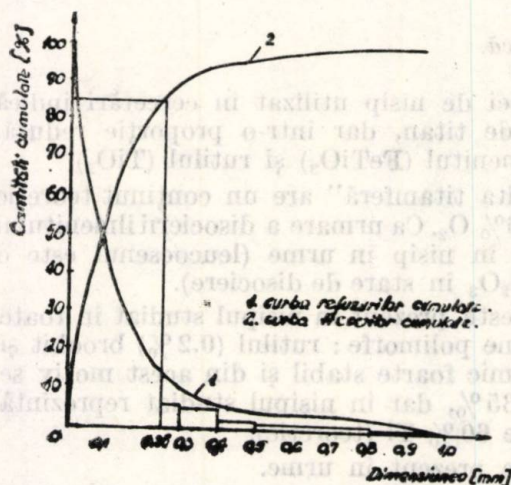
Proba de material utilizată în cercetări reprezintă un nisip aluvionar cu compoziția granulometrică redată în tabelul 1 și reprezentată grafic în fig. 1.

Conținutul în TiO_2 și repartiția TiO_2 pe clase granulometrice sînt redată în fig. 1 și tab.2.

Din studiul compoziției granulometrice se remarcă faptul că nisipul are o granulație neuniformă, ponderea cea mai mare avînd-o clasa mai mică de 0,25 mm.

Tabelul 1

Clasa granulometrică mm	Cantități		Treceri cumulate %	Refuzuri cumulate %
	g	%		
+0,8	16	2,55	97,45	2,55
0,8-0,5	10	1,50	95,95	4,05
0,5-0,4	10	1,50	94,45	5,55
0,4-0,3	20	3,00	91,45	8,55
0,3-0,25	30	4,45	87,00	13,00
0,25-0	574	87,0	0	100,00
Total :	660	100		

Fig. 1. Compoziția granulometrică a materiei prime și repartitia TiO_2 pe clase granulometrice

Tabelul 2

Clasa granulometrică mm	Conținut %		Repartiția TiO_2 %
	Ti	TiO_2	
+0,8	0,5	0,833	1,14
0,8-0,5	1,05	1,75	1,41
0,5-0,4	1,3	2,168	1,745
0,4-0,3	1,9	3,167	5,1
0,3-0,25	1,37	2,283	5,45
0,25-0	1,4	2,333	85,155
Total :	1,12	1,867	100

Conținutul de TiO_2 este neuniform repartizat pe clase granulometrice ; se observă o creștere a conținutului de TiO_2 în clasele fine și anume în clasele mai mici de 0,25 mm, TiO_2 se află în proporție de 85,15 %.

Analiza chimică generală indică un conținut mediu de 1,867 % TiO_2 în nisipul brut, așadar materia primă este săracă în util.

Determinarea cantitativă a conținutului în titan (exprimată în TiO_2) s-a realizat prin metoda spectrofotometrică, bazată pe proprietatea titanului tetravalent de a forma complecși stabili colorați în galben cu H_2O_2 , după dezagregarea mixtă a probei (uscată și umedă) și separarea elementelor interferente. Aparatul utilizat a fost spectrofotometrul VSIU-2G la lungimea de undă $\lambda = 405 \text{ nm}$, unde complexul are absorbția maximă. Mersul general al analizei este dat în schema din fig. 2.

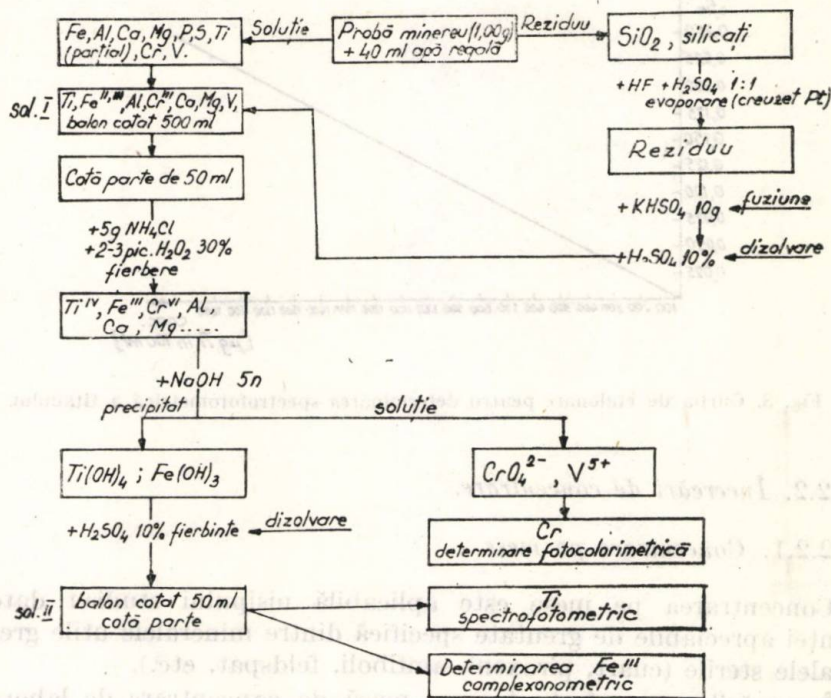


Fig. 2. Analiza chimică a aluviunilor cu conținut de titan.

Calculul conținutului de titan exprimat în TiO_2 se face conform relației :

$$\% \text{TiO}_2 = \frac{1,668 \cdot m_1 \cdot r_1 \cdot r_2}{m} \cdot 100$$

unde :

- m_1 — este conținutul de Ti în proba luată în lucru determinat din curba de etalonare ;
- r_1 — raportul dintre volumul balonului cotat de 500 ml și volumul soluției luat pentru determinare ;
- r_2 — raportul dintre volumul balonului cotat de 50 ml și volumul de soluție luat pentru fotocolorimetrie ;
- m — masa probei luată în lucru, exprimată în g ;
- 1,668 — factorul de transformare din Ti în TiO_2 .

Spectrofotometrarea se efectuează față de o probă martor ce conține toți componenții menționați în afară de titan. Concentrația exprimată în micro grame de Ti corespunzătoare extincțiilor citite la aparat, s-a stabilit din curba de etalonare (fig. 3) — stabilită în prealabil pe o soluție etalon de Ti ($100\mu\text{g Ti/ml}$ soluție).

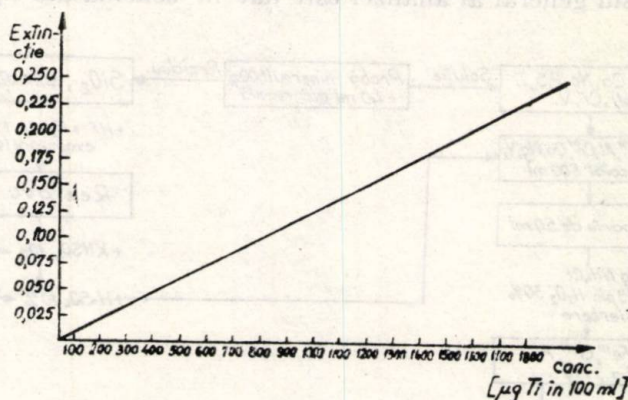


Fig. 3. Curba de etalonare pentru determinarea spectrofotometrică a titanului.

2.2. Încercări de concentrare.

2.2.1. Concentrare pe mese.

Concentrarea pe mese este aplicabilă nisipului studiat datorită diferenței apreciabile de greutate specifică dintre mineralele utile grele și mineralele sterile (cuarț, piroxeni, amfiboli, feldspat, etc.).

Încercările s-au efectuat pe o masă de concentrare de laborator. Inițial s-au executat încercări informative cu material brut neclasat, trecându-se apoi la încercări sistematice pentru a determina eficacitatea concentrării pe mese. În acest scop, nisipul a fost clasat și trecut pe masa de concentrare pentru obținerea unui preconcentrat colectiv, din care se separă în fazele ulterioare concentratele selective dorite.

Se menționează necesitatea îndepărtării argilelor din nisipul brut (deșlamare), pentru evitarea formării șlamurilor ce au acțiune dăunătoare în procesul de concentrare finală.

Clasarea nisipului la 0,8 mm creează condiții bune la separarea gravitațională pe masa de concentrare.

Regimul optim de lucru și rezultatele obținute la masa de concentrare sint redată în tabelul 3.

Rezultatele separării pe mese indică o extracție în greutate a concentratului de 8 % la un conținut de 15,8 % TiO_2 , deci o evidentă creștere față de conținutul inițial.

Tabelul 3

Regim de lucru	Produse obținute	Canti- tăți g	Extracție în greutate v %	Conținut %		Extracția în metal TiO ₂ %
				Ti	TiO ₂	
Lungimea cursei mesei — 8 mm; Turația axului 400 rot/min.	Concentrat	64	8	9,47	15,7	70,2
	Intermediar	80	10	1,05	1,75	9,4
	Steril Nisip brut	656 800	82 100,00	0,3 1,12	05, 1,86	20,4 100,00
Granulometria nisipului — 0—0,8 mm.						

2.2.2. Concentrare prin flotație.

Pentru concentrarea finală s-a utilizat flotația ce a urmărit recuperarea tuturor componentilor utili ce interesează. Mineralele utile prezente în preconcentratul gravitațional pot fi separate prin flotație selectivă, dar se știe din practica flotației că extracția maximă se realizează la flotația colectivă.

S-a aplicat o flotației directă a mineralelor grele aflate în clasele granulometrice sub 0,5 mm.

Prin flotație colectivă s-a obținut un concentrat colectiv cu conținut de titan și zirconiu. Regimul de lucru și rezultatele obținute sînt date în tabelul 4.

Concentratul flotației colective a fost flotațat în continuare pentru separarea mineralelor cu conținut de Ti de zirconul prezent. În acest

Tabelul 4

Operația	Regim de lucru	Produse obținute	Extracție în greu- tate %	Conținut de TiO ₂ %	Extracție în TiO ₂ %
Flotație colec- tivă (ilmenit + rutil + zircon)	— Modificator : H ₂ SO ₄	Concentrat	45,0	28,6	81,4
	— Colector : acid oleic 2 mg/l ;	Steril	55,0	0,53	18,6
	— spumant-alcool — pH = 5,9 — Timp de flotație 20 min. — Diluție : 1 : 5	Alimentare	100	15,8	100
Flotație selec- tivă (ilmenit + + rutil-zircon)	— Modificator : H ₂ SO ₄	Concentrat	90,1	31,0	97,7
	— Depresant pt. Zr.	Steril	9,9	1,0	2,3
	fluosilicat de Na 0,7 Kg/t	Alimentare	100	28,6	100,0
	— Colector : acid oleic emulsie — spumant-alcool — pH = 4 — Timp de flotație : 15 min. — Diluție : 1 : 5				

scop s-a realizat depresarea zirconului (a cuarțului și a altor minerale de gangă) cu silicofluorură de sodiu și acid sulfuric urmată de flotația mineralelor de titan (ilmenit + rutil) la un $\text{pH} \approx 4$, fără dozare de colector la începutul flotației și apoi cu colector în cantitate redusă. Încercările de flotație s-au efectuat fără adaos de spumant la o temperatură a tul burelii de 22°C .

Regimul de lucru și rezultatele obținute la flotația selectivă sint redată în tabelul 4.

Rezultatele globale ale încercărilor efectuate sint redată în tabelul nr. 5.

Tabelul 5

Nr. crt.	Operația tehnologică	Produse	Extracția în greut. %	Conținuturi %		Extracția în mineral %	
				TiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
1.	Alimentare	Nisip brut	100	1,86	0,12	100	100
2.	Preconcentrare gravitațională	Preconcentrat colectiv	8	15,8	1,3	70,2	86
		Intermediar	10	1,75	—	9,4	—
		Steril	82	0,50	—	20,4	—
3.	Flotație colectivă	Concentrat colectiv	3,6	28,6	—	56,0	—
		Steril	4,4	0,53	—	—	—
4.	Flotație selectivă	Concentrat ilmenit + rutil	3,3	31,0	—	55*	—
		Concentrat de zircon	0,3	1,0	30,0	—	75

* Ținând cont de recuperarea de ilmenit din produsul intermediar rezultat la operația de preconcentrare gravitațională, extracția totală a concentratului se poate ridica la 59%.

3. Interpretarea rezultatelor

1. Încercările de preparare a probelor de nisipuri aluvionare cu un conținut mediu de 1,86 % TiO₂ și 0,12 % ZrO₂ ca elemente utile, au dus la obținerea unor concentrate finale cu 31 % TiO₂ în ilmenit și rutil și cu 30 % ZrO₂, cu extracții în mineral util de 59 % și respectiv 75 %.

2. Tehnologia aleasă prin aplicarea operațiilor de concentrare gravitațională și flotație în funcție de caracteristicile materialelor tratate și scopul urmărit, prezintă următoarele aspecte mai importante :

— mineralele utile de finețe înaintată (— 0,074 mm) nu sint recuperate satisfăcător, explicându-se în acest fel extracția scăzută a produsului preconcentrat colectiv ;

— flotația colectivă a reușit să colecteze în spumă mineralele utile în mod satisfăcător, obținându-se sterile curate, dar cu antrenarea unor

minerale sterile în concentrate (conținut de numai 28,6 % TiO_2 și extracție în mineral util 81,4 %;

— depresarea zirconului și a mineralelor sterile din concentratul colectiv și flotația selectivă a ilmenitului (rutilului) au avut rezultate bune (extracția în mineral util de 97,7 %), dar mineralele sterile antrenate în concentratul colectiv au scăzut conținuturile în util ale concentratelor.

3. Pentru această primă etapă a încercărilor de valorificare, se poate afirma că rezultatele obținute sînt bune. Este evident că cercetările ulterioare trebuie să aibă în vedere posibilitatea de ameliorare a selectivității operațiilor de concentrare prin utilizarea unor noi regimuri de lucru și a tratării tuturor fracțiunilor granulometrice în scopul realizării unor recuperări maxime în minerale utile.

BIBLIOGRAFIE

1. I. P. Ksileakov : *Metaururgia metalelor rare*. Ed. Tehnică 1959
2. R. A. Elliott : *Beneficiation of Titanium Ores With Particular Reference to Canadian Ores*. The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, III, 1959.
3. Ilie Paraschiv : *Reactivi de flotație în practica preparării minereurilor*. M. M. O.D.P.T., 1973.
4. A. Demetrescu : *Analiza tehnică a minereurilor*, Edit. Tehnică, 1969.
5. Ohoi H. S., Kim Y.S., Payk Y.H. : The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, 60, nr. 658, febr. 1967, p. 217—220.

Possibilities of obtaining rare metals concentrates from domestic raw materials

The paper presents a series of laboratory tests carried out in order to study the possibilities of complex utilisation of some domestic raw materials containing rare metals and to increase the extraction of utile mineral components, both main and accessory ores. The results of laboratory tests show a good selectivity of implemented concentration methods and a suitable quality of the titanium concentrates for their further use in the extractive metallurgy.

C.Z. 669.131.6—14:661.666.2

FORTE CU GRAFIT NODULAR, PENTRU TURNAREA CILINDRILOR DE LAMINOR

I. RIPOȘAN *

Lucrarea tratează problema obținerii fontelor cu grafit nodular pentru turnarea cilindrilor de laminor duri și semiduri. Este stabilită o corelație între consumul de modificador și conținut de sulf al fontei și de magneziu al modicatorului. Sînt stabilite condițiile de temperatură și de compoziție chimică a fontelor supuse modificării. Este prezentată structura optimă în vederea obținerii unei rezistențe la uzare ridicate și a unei bune comportări la șoc termic.

Cilindrii de laminor lucrează în condiții de frecare uscată, sub sarcină, la temperaturi ridicate. În aceste condiții, trebuie să asigure pierderi prin uzare cît mai scăzute și în același timp o rezistență ridicată la șoc termic, la apariția fisurilor în timpul încălzirii și răcirii cilindrilor.

O comportare la uzare corespunzătoare este asigurată de prezența cementitei libere în structura zonei de lucru a cilindrului (tăblie), atîngînd valori de 20...30 % în cazul cilindrilor semiduri și de 25...40 % în cazul cilindrilor duri, cu grafit nodular. Avînd în vedere faptul că cementita posedă o conductibilitate termică scăzută, prezența acestui constituent în structură determină o sensibilitate ridicată la fisurare în condiții de oboseală și șoc termic. Din acest motiv, atît entitativ cît și din punct de vedere dimensional, separările de cementită liberă trebuie să asigure o comportare bună la uzare, fără să conducă însă la o micșorare prea accentuată a rezistenței la șoc termic. Pentru a se asigura această condiție, în structură se impune și prezența grafitului, constituentul cu cea mai mare conductibilitate termică. O tenacitate ridicată și în același timp o comportare bună la uzare și șoc termic sînt asigurate de către grafitul nodular. Din punct de vedere calitativ, se impune un grad ridicat de dispersie a grafitului nodular, respectiv asigurarea unui număr mare de nodule de grafit pe unitatea de suprafață și în același timp de dimensiuni scăzute [1—3].

Rezistența la încovoiere ridicată (corespunzătoare) a cilindrilor în timpul procesului de laminare este asigurată de absența cementitei libere în miezul cilindrului și în fusurile acestuia, precum și prin modificarea fontei.

Fontele utilizate la experimentări au fost elaborate în cuptoare electrice cu inducție, cu creuzet, cu căptușeală acidă, la frecvența rețelei, cu capacitatea de 3,5 t.

Manuscris predat redacției la data de 2 aprilie 1979

* Șef lucrări dr. ing. Catedra Turnătorie-Forjă

Au fost turnați cilindrii de laminor din fontă cu grafit nodular, duri (tip FND1—STAS 4596—74) și semiduri (FNS2—STAS—8433-74).

Compoziția chimică și caracteristicile mecanice ale unor cilindri turnați din fontă cu grafit nodular sînt prezentate în tabelele 1 și 2.

Tabelul 1

Compoziția chimică a fontelor cu grafit nodular

Tip. cilindrului	Nr. cil.	Compoziția chimică, %							
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
FND—1	1	3,70	1,13	0,49	0,376	0,005	1,97	0,88	0,30
	2	3,40	1,41	0,54	0,276	0,007	1,45	0,26	0,23
	3	3,37	1,21	0,39	0,396	0,018	2,23	0,36	0,40
FNS—2	1	3,63	1,90	0,67	0,494	0,020	1,62	0,42	0,09
	2	3,63	1,02	0,76	0,554	0,005	1,69	0,82	0,39

Tabelul 2

Caracteristicile mecanice ale cilindrilor turnați

Tip cilindru	Nr. cilindru	Duritate tăbile, HB	Duritate fus, HB	HB tăbile HB fus
FND—1	1	485	302	1,606
	2	485	234	2,073
	3	450	230	1,956
FNS—2	1	435	285	1,526
	2	440	241	1,825

Pentru obținerea fontelor cu grafit nodular a fost utilizat un modificator din sistemul Fe—Ni—Si—Ca—Mg, al cărui conținut de magneziu a variat în limitele 4...20 %.

Modificarea fontelor a avut loc într-o oală de modificare de construcție specială.

Fontele elaborate dintr-o încălătură constînd din fier vechi, fontă nouă (Fx) și deșeuri de fontă au fost aliate în cuptorul cu inducție, după care au fost modificate.

În tabelul 3 este prezentată variația compoziției chimice în cazul turnării unui cilindru de laminor semidur, tip FNS-2.

În timpul modificării fontei are loc un proces de desulfurare, sulful din fontă fiind îndepărtat în proporție de 20...80 %. În același timp,

Tabelul 3

Variația compoziției chimice în timpul modificării fontei

Tipul fontei	Compoziția chimică, %							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
Fontă inițială	3,38	1,42	0,45	0,455	0,048	0,42	0,18	—
După corectarea compoziției chimice	3,34	1,32	0,66	0,33	0,046	0,82	0,20	0,29
După modificare	3,52	1,46	0,67	0,336	0,030	1,54	0,18	0,33
Variații la modificare	—	+0,14	—	—	-0,016	+0,72	0,67	—

modificatorul introduce în compoziția fontei **nichel și siliciu**, lucru de care trebuie să se țină seama la stabilirea compoziției chimice inițiale a fontei.

Pentru nichel, siliciu și sulf, variațiile înregistrate în urma modificării fontei au variat în limitele prezentate în figura 1.

O apreciere rapidă a compoziției fontei poate fi realizată cu ajutorul probei tehnologice tip pană, prin măsurarea înălțimii zonei, ocupate de fonta albă. În acest scop a fost utilizată o probă tip pană, cu dimensiunile $20 \times 100 \times 80$ mm, turnată pe răcitor. Variația zonei albe în timpul elaborării și modificării fontei este prezentată în figura 2.

Pentru asigurarea unei modificări corespunzătoare a fontei, se impune ca zona albă pe proba tip pană să fie cuprinsă în limitele 5...15 mm

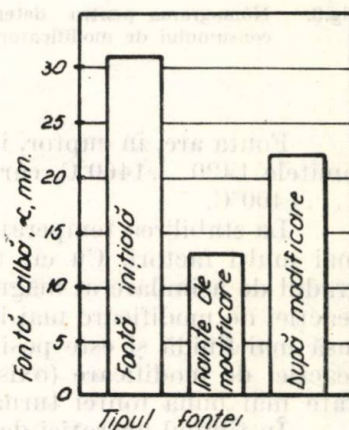
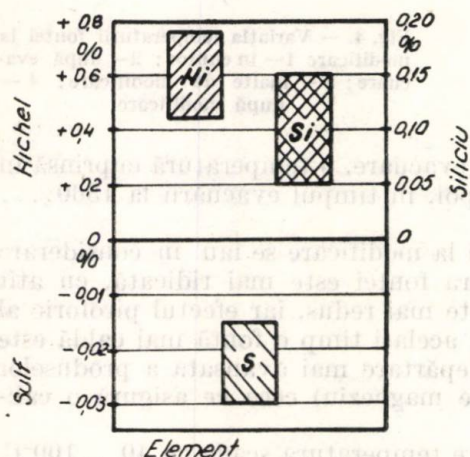


Fig. 1. — Variația elementelor la modificarea fontei

Fig. 2. — Variația zonei de fontă albă, pe proba tip pană, la modificarea fontei.

O influență deosebită asupra procesului de modificare o are sulf, care determină formarea, în structura fontei, a oxisulfurilor de magneziu („petele negre”), ce constituie „puncte moi” la suprafața tăbliei, micșorând în mare măsură durata de utilizare a cilindrilor de laminor.

De conținutul de sulf al fontei depinde direct consumul de modifi-
cator. Experimentările efectuate au permis stabilirea unei nomograme,
care pune în directă dependență consumul de modifi-
cator de conținutul de magneziu al modifi-
catorului și cel de sulf al fontei inițiale, supuse
modificării (fig. 3).

Odată cu creșterea conținutului de magneziu în modifi-
cator scade gradul de asimilare al acestuia în fonta supusă modificării, astfel încât,
modificatorii mai bogați în magneziu se utilizează în cantități mai reduse,
dar cantitatea de magneziu introdusă în fontă trebuie să crească (v. fig. 3).

Un rol important în realizarea unei modificări corespunzătoare îl
are temperatura fontei. În figura 4 este prezentată variația temperaturii
în timpul elaborării și modificării fontei.

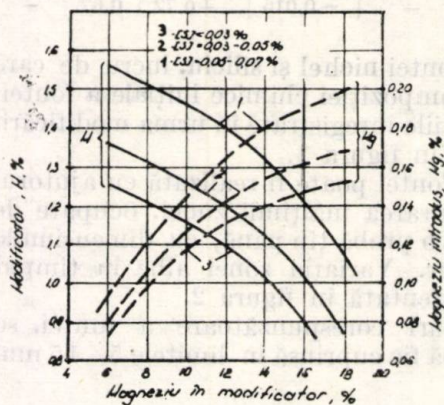


Fig. 3. — Nomograma pentru determinarea
consumului de modifi-
cator

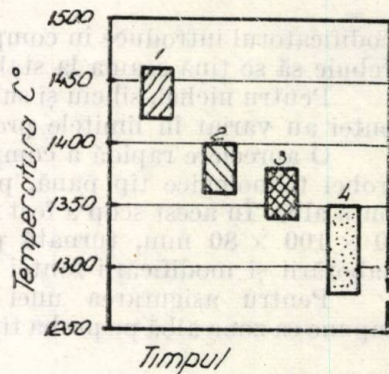


Fig. 4. — Variația temperaturii fontei la
modificare 1 — în cuptor; 2 — după eva-
cuare; 3 — înainte de modificare; 4 —
după modificare.

Fonta are, în cuptor, înainte de evacuare, o temperatură cuprinsă în
limitele 1420...1460°C, care scade apoi, în timpul evacuării la 1360...
....1400°C.

La stabilirea temperaturii fontei la modificare se iau în considerare
mai mulți factori. Cu cât temperatura fontei este mai ridicată, cu atât
gradul de asimilare al magneziului este mai redus, iar efectul piroforic al
reacției de modificare mai intens. În același timp o fontă mai caldă este
însă mai fluidă și este posibilă o îndepărtare mai avansată a produselor
reacției de modificare (oxisulfurile de magneziu) ceea ce asigură o cali-
tate mai bună fontei turnate.

În timpul operației de modificare temperatura scade cu 40...100°C,
datorită puternicelor barbotări ale fontei. Având în vedere efectul reversi-
bil al reacției de modificare, se impune ca timpul de menținere a fontei
în stare lichidă, după modificare, să nu depășească 10 min. Această con-
diție conduce la necesitatea corelării temperaturii fontei la sfârșitul modi-
ficării cu cea de turnare, luându-se în considerare și scăderea temperaturii
n timpul transportului la turnare (15...40°C).

Toți acești factori determinanți conduc la fixarea temperaturii fontei, în momentul modificării, la valori cuprinse în limitele 1340...1380°C.

Controlul modificării fontei este realizat cu ajutorul probei tip pană, turnată pe răcitor, cu dimensiunile prezentate anterior. Calitatea cilindrului turnat este asigurată în cazul în care proba turnată la max. 3 min. de la modificare și răcită după solidificare în apă prezintă o culoare gri-argintie și o zonă de fontă albă cu înălțimea cuprinsă în limitele 10...25mm.

Structura fontelor din tăblia cilindrului de laminor turnat este tipică fontelor pestrițe, hipoeutectice (fig. 5). În structură se găsește grafit nodular, cu un grad ridicat de dispersie, sub formă de nodule de dimensiuni mici (5...20 μm) și într-un număr de 80...150 nod/mm², alături de nodule mai mari (30...60 μm), într-un număr mai mic (5...15 nod/mm²).

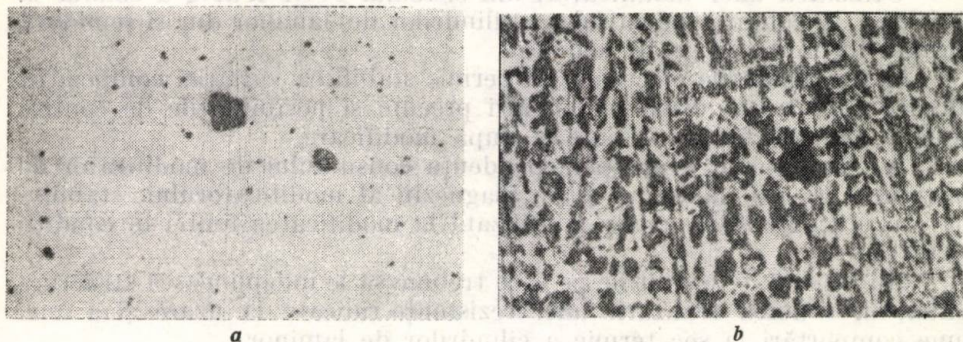


Fig. 5. — Structura fontelor, în tăblia cilindrului de laminor
a) neatacat; b — atac Nital 2 %; mărire 100:1.

Masa metalică este constituită din perlită și cementită. Cementita este caracterizată prin prezența unor separări de dimensiuni relativ mici (< 2000 μm^2), repartizate uniform în structură.

Structura fontelor în fusul cilindrilor de laminor este caracterizată de prezența unor cantități reduse de cementită liberă (0...5%). Grafitul, sub formă de nodule mai mari (50...150 μm) se găsește într-o cantitate mai mare (fig. 6).

Menținerea un timp mai îndelungat a fontei după modificare determină o pierdere parțială sau chiar totală a efectului modicator. În figura 7

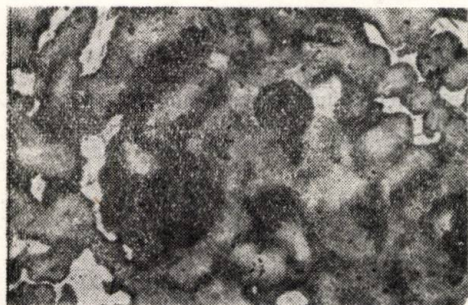


Fig. 6. — Structura fontei în fusul cilindrului turnat.
atac Nital 2 %; mărire 100:1

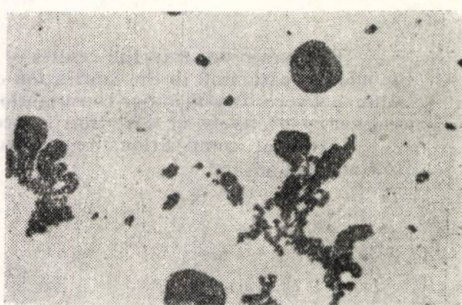


Fig. 7. — Aspectul grafitului într-o fontă menținută 18 min. după modificare (neatacată, mărire 100:1).

este prezentată structura unor cilindri de laminor, turnați la 18 min. de la modificare.

Menținerea în stare lichidă a fontei modificate a condus la apariția, alături de nodurile de grafit cu un grad de compactitate ridicat și a unor nodule dezintegrate sau chiar a unor forme degenerare de grafit.

În cazul cilindrilor de laminor turnați, datorită grosimii mari de perete (350...500 mm), deci a timpului mai îndelungat de solidificare, efectul negativ al menținerii fontei după modificare este deosebit de pregnant.

Concluzii

Utilizarea unor modifikatori din sistemul FeNiSiCaMg a condus la obținerea, în condiții industriale, a cilindrilor de laminor dur și semiduri, turnați din fontă cu grafit nodular.

Experimentările efectuate au permis stabilirea variației compoziției chimice a fontei în urma modificării precum și posibilitățile de control rapid a calității fontei, înainte și după modificare.

A fost pusă în evidență dependența consumului de modifikator de conținutul de sulf al fontei și de magneziu al modifikatorului, stabilindu-se o nomogramă ce poate fi utilizată la modificarea fontei în condiții industriale.

Au fost fixate condițiile pe care trebuie să le îndeplinească structura fontei, în vederea realizării unei rezistențe ridicate la uzare și a unei bune comportări la șoc termic a cilindrilor de laminor.

BIBLIOGRAFIE

1. Sofroni L., Ripoșan I., Chira I. Congres International de Fonderie, Liege, Belgique, 9-14. VI.1974, R. 15, 10 pg. Giesserei-Praxis, 2, 1975, p. 22-28. Express-Informația, 48, 1974, p. 15-22.
2. Ripoșan L., Sofroni I., II Vedecka Konferenc s Mezinarodni ucasti Brno, RSSC - 1978, pg. 304-319.
3. Sofroni L., Ripoșan I., Brabie V., Chira I. Metalurgia, 28 (1976) nr. 1, p. 8-13.

Nodular cast iron to the casting of the rolls

The paper presents the results of the experiments in view to production the nodular cast iron to the fabrication of the hard and half hard rolls. A correlation between the modifier consumption and magnesium and sulf content of modifier respectively of cast iron is presented.

Chemical composition, temperature and structure of the nodular cast iron are established.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE**

apare trimestrial, în continuarea vechilor periodice științifice :

„Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ și Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rând activitatea științifică a corpului didactic din institut. În limita spațiului disponibil, se pot publica și lucrări științifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Correspondența privind articolele, schimburile de publicații și abonamentele se fac pe adresa institutului.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
РАЗДЕЛ ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ**

Выходит четыре раза в год, являясь продолжением прежних научных периодических журналов „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, Buletinul Politehnicei din București, и „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu Dej“ București.

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможности будут опубликоваться и научно исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SERIES OF CHEMISTRY-METALLURGY**

The Bulletin is issued quarterly, continuing the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ and „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondence regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SÉRIE CHIMIE-MÉTALLURGIE**

paraît tous les trois mois, continuant les anciens périodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ et „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

Adresă :

**INSTITUTUL POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
ROMÂNIA
Splaiul Independenței nr. 313
Căsuța Poștală nr. 2356
(pentru Buletinul Institutului)
Seria Chimie-Metalurgie**



1980 FEB 1 5

Lei 20

F 1130/1

**BULETINUL
INSTITUTULUI
POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ”
BUCUREȘTI**

SERIA CHIMIE — METALURGIE

**TOMUL XLI NUMĂRUL 4 ANUL 1979
OCTOMBRIE — DECEMBRIE**

COMITETUL DE REDACȚIE

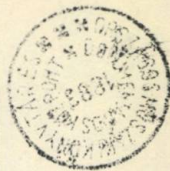
REDACTOR RESPONSABIL : Academician *Radu Volnea*

MEMBRII : Prof. dr. ing. *Constantin Bălă* (redactor responsabil adjunct); Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Cartianu*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. ing. *Sergiu Călin* (secretar științific) Prof. dr. docent ing. *Virgil Constantinescu*; Prof. dr. ing. *Alexandru Dănescu*; Prof. dr. ing. *Gleb Drăgan*; Prof. dr. ing. *Nicolae Geru*; Prof. dr. ing. *Berthold Grünwald*; Prof. dr. *Ion Grădișteanu*; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan*; Prof. ing. *Jean Moncea*; Academician *Ecaterina Giorănescu Nențescu*; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean*; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu*; Prof. dr. ing. *Ion Popescu*; Prof. dr. ing. *Marin Rădoi* Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu*; Prof. dr. *Octavian Stănășilă*; Prof. dr. docent ing. *Ion Teoreanu*; Prof. dr. docent *Rodica Vilcu*.

Editor : Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10, România, Căsuța poștală 2356
TELEX : 14.490 PIBUH

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ILEXIM
Import-export press, 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest
ROMANIA

Sumar



MATEMATICĂ

P. Balea	
Asupra conceptului de populație aleatoare	3

FIZICĂ

Iuliana Cuculescu	
Electro-Optical Properties of two Binary Cholesteric Mixtures	13
C. Florea	
Problema Euler pentru cristale lichide nematice	21

CHIMIE

Elena Jercan, Luminița Vlădescu, Ioana Matei	
Determinarea spectrofotometrică a polimerilor de tip VAMA, cu Alizarina S și Calcon	33
S. Moldoveanu, Carmen Pop, Felicia Cornea, Cornelia Cercasov	
Determinarea potențiometrică a ionului Ag^+ , utilizând ca reactiv tiobenzamida	39
D. Fătu, Raluca Weiss	
Studiul cinetic neizoterm al unor reacții în sistemul $Fe_2O_3 - SrCO_3$	43
Gr. Popa, D. Cruceru, Aurelia Tănase	
Determinarea tantalului, cu pironina G	49

INGINERIE (CHIMICĂ)

Agneta Bâtcă, D. Turtoi, S. M. Axinte, Melania Guțul, Magdalena Dinculescu, Stela Oancea	
Obținerea azotatului de mangan hexahidrat de calitate reactiv și de uz electronic	55
Margareta Tomescu	
Studiul experimental al copolimerului acrilonitril-antidrida maleică-stiren clorură de viniliden	63
F. Daneș, D. Geană	
Equation générale d'état des gaz adaptable au procédé de calcul sur ordinateur	67
Lucia Ciohodaru	
Structura electronică a unor derivați stilbenici, X. Reactivitatea unor derivați poli-nitro-stilbenici,	83
M. Vlădulescu, T. Velea, I. Constantinescu	
Extracția cadmiului și zincului în sistemul metilbutilcetonă acid di(-2-etilhexil)fosforic-HCl- H_2O	77

METALURGIE

Fl. Oprea, D. Taloi, Rodica Roman	
Natura și interacțiunea dintre principalii componenți ai prafurilor volatile de la topirea în suspensie din pirometalurgia cuprului	89
Lucia Tocaci	
Conducerea optimă a procesului de flotajie a minereurilor complexe polimetalice	97

MATEMATICĂ

CZ.: 519.2

ASUPRA CONCEPTULUI DE POPULAȚIE ALEATOARE

PARASCHIV BALEA *

Se definește populația și se descriu unele noțiuni legate de acest concept: echivalența populațiilor, subpopulații și complementarea populațiilor. Se prezintă operațiile cu populații dintre care unele au aceeași semnificație ca în cazul mulțimilor (intersecția, diferența) iar altele au semnificații noi (asocierea, disocierea). După ce sînt expuse unele caracteristici cantitative ale populațiilor (indicatorul și puterea unei populații), se definesc populațiile aleatoare și se stabilesc proprietățile lor.

Definiția 1. O populație este o grupare de obiecte concrete sau abstracte, care pot fi identice sau distincte din punctul de vedere care caracterizează gruparea respectivă.

Notăm :

$$A = \{x_i \in A / i = 1, 2, \dots, p; n_i, p \in N\}$$

Numim elementele unei populații — *indivizi*. Populația A conține de n_i ori individul x_i sau, cu alte cuvinte, conține n_i indivizi (identici) de tipul i ($i = 1, 2, \dots, p$). Spunem că n_i indivizi din populația A sînt de tipul i dacă ei sînt identici din punctul de vedere caracteristic populației A .

Exemple: 1°. Populația cetățenilor care așteaptă la un cabinet medical pentru a li se face examenul micro-radiografic este formată din n indivizi.

2°. Populația moleculelor de apă din natură este, avînd în vedere circuitul neîntrerupt evaporare-ploaie, formată dintr-o infinitate de indivizi.

3°. Populația rezultatelor unui experiment este formată din n_1 indivizi x_1 (în timpul desfășurării experimentului apare de n_1 ori valoarea x_1), n_2 indivizi x_2 etc.

4°. Populația ionilor dintr-o soluție apoasă de NaCl, KCl și CaCl₂ conține n_1 ioni Na⁺, n_2 ioni K⁺, n_3 ioni Ca²⁺ și n_4 ioni Cl⁻.

5°. Populația clienților dintr-un șir de așteptare la un magazin este formată din n_1 indivizi x_1 (care cumpără produsul a_1), n_2 indivizi x_2 etc.

Definiția 2. O populație se numește *omogenă* dacă este formată numai din indivizi de un singur tip. Notăm :

$$A^{(i)} = \{x_i \in A^{(i)} / n'_i \in N\}$$

punînd astfel în evidență faptul că ea conține numai indivizi de tipul i . Populațiile din exemplele 1° și 2° sînt omogene.

O populație se numește *neomogenă* dacă ea conține indivizi din cel puțin două tipuri diferite. Populațiile din exemplele 3°—5° sînt neomogene.

Echivalența a două populații.

Considerăm populațiile neomogene :

$$A = \{x_i \in A / i = 1, 2, \dots, p; n_i, p \in N\}$$

$$B = \{x_i \in B / i = 1, 2, \dots, q; m_i, q \in N\}$$

Populațiile A și B sînt *echivalente relativ la tipul i_0* de indivizi dacă au același număr de indivizi de tip i_0 . Notăm :

$$A \simeq_{i_0} B$$

Populațiile neomogene A și B sînt *echivalente* dacă sînt echivalente relativ la fiecare tip i de indivizi ($i = 1, 2, \dots, p$).

Notăm :

$$A \simeq B$$

Subpopulații. Considerăm populațiile neomogene :

$$A = \{x_i \in A / i = 1, 2, \dots, p; n_i, p \in N\}$$

$$B = \{x_i \in B / i = 1, 2, \dots, q; m_i, q \in N\}$$

Populația neomogenă B este *inclusă* în populația neomogenă A *relativ la tipul i_0* de indivizi dacă $m_{i_0} < n_{i_0}$. Notăm :

$$B \subset_{i_0} A \text{ dacă } m_{i_0} < n_{i_0} \text{ sau } B \subseteq_{i_0} A \text{ dacă } m_{i_0} \leq n_{i_0}.$$

Populația neomogenă B este *inclusă* în populația neomogenă A dacă $q \leq p$ și $B \subset A$ relativ la fiecare tip i de indivizi din B ($i = 1, 2, \dots, q$). Notăm : $B \subset A$.

Dacă $B \subset A$ atunci B se numește *subpopulație* a populației A .

Numim *subpopulație omogenă maximă de tip i_0* a unei populații neomogene A , populația care conține toți indivizii de tip i_0 din A și pe care o notăm :

$$A^{[i_0]} = \{x_i \in A^{[i_0]} / x_i \in A ; n_{i_0} \in N\}$$

Complementara unei populații. Populația totală este cea mai cuprinzătoare populație neomogenă care conține indivizi de tipuri $i = 1, 2, \dots, p$; o notăm :

$$\Omega = \{x_i \in \Omega / i = 1, 2, \dots, p ; N_i, p \in N\}$$

Se numește *complementara* populației neomogene A (față de populația totală Ω) populația care conține toți indivizii din Ω care nu aparțin lui A . Se notează :

$$\bar{C}A = \{x_i \in \bar{C}A / i = 1, 2, \dots, p ; x_i \in A ; n_i \in N_0, p \in N\}$$

Se numește *complementara relativă la tipul i_0* de indivizi a populației neomogene A (față de Ω) populația omogenă care conține toți indivizii de tip i_0 din Ω care nu sînt în A . Notăm :

$$\bar{C}A^{[i_0]} = \{x_{i_0} \in \bar{C}A^{[i_0]} / x_{i_0} \in A ; n_{i_0} \in N_0\}$$

Asocierea populațiilor. Considerăm populațiile neomogene :

$$A = \{x_i \in A / i = 1, 2, \dots, p ; n_i \in N_0, p \in N\}$$

$$B = \{x_i \in B / i = 1, 2, \dots, p ; m_i \in N_0, p \in N\}$$

din populația totală Ω .

Populațiile neomogene $A \subset \Omega$ și $B \subset \Omega$ sînt *asociabile relativ la tipul i* de indivizi dacă $n_i + m_i < N_i$ și *asocierea lor relativă la tipul i* de indivizi este populația omogenă care conține toți indivizii de tip i din A și B și o notăm :

$$A \lfloor \rfloor B = \{x_i \in A \lfloor \rfloor B / x_i \in A, x_i \in B, s_i = n_i + m_i \leq N_i\}$$

Populațiile neomogene $A \subset \Omega$ și $B \subset \Omega$ sînt *asociabile* dacă sînt asociabile relativ la fiecare tip i de indivizi ($i = 1, \dots, p$) și *asocierea lor* este populația neomogenă care conține toți indivizii din A și B și se notează :

$$A \lfloor \rfloor B = \{x_i \in A \lfloor \rfloor B / i = 1, \dots, p ; x_i \in A, x_i \in B, s_i = n_i + m_i \leq N_i\}$$

Populațiile neomogene $A \subset \Omega$ și $B \subset \Omega$ se numesc *disjuncte relativ la tipul i* de indivizi dacă cel puțin una dintre ele nu are niciun individ de tip i .

Populațiile neomogene $A \subset \Omega$ și $B \subset \Omega$ se numesc *disjuncte* dacă sînt disjuncte relativ la fiecare tip i de indivizi (pentru $i = 1, 2, \dots, p$).

Teorema 1. Dacă populațiile neomogene $A \subset B$ și $B \subset \Omega$ sînt disjuncte atunci ele sînt asociabile.

Demonstrație : Pentru orice $i = 1, 2, \dots, p$ sînt posibile trei cazuri :

$$1^\circ. \overset{n_i}{x_i} \in A (n_i \neq 0) \Rightarrow x_i \notin B (m_i = 0) \Rightarrow n_i + m_i = n_i \leq N_i$$

$$2^\circ. \overset{m_i}{x_i} \in B (m_i \neq 0) \Rightarrow x_i \notin A (n_i = 0) \Rightarrow n_i + m_i = m_i \leq N_i$$

$$3^\circ. x_i \notin A (n_i = 0) \text{ și } x_i \notin B (m_i = 0) \Rightarrow n_i + m_i = 0 \leq N_i$$

În oricare dintre aceste trei cazuri rezultă deci că A și B sînt asociabile.

Considerăm r (r număr natural finit) populații neomogene :

$$A_j \subset \Omega; \quad A_j = \{x_i \in A_j / i = 1, \dots, p; \overset{n_i^{(j)}}{n_i^{(j)}} \in N_0, p \in N\}, \quad (j = 1, \dots, r).$$

Populațiile neomogene $A_j \subset \Omega$ ($j = 1, 2, \dots, r$) sînt *asociabile relativ la tipul i* de indivizi dacă $\sum_{j=1}^r n_i^{(j)} \leq N_i$ și *asocierea lor relativă la tipul i* de indivizi este populația omogenă care conține toți indivizii de tipul i din populațiile A_j ($j = 1, \dots, r$). Se notează :

$$\left| \underset{j=1}{\overset{i}{\sum}} A_j \right| = \left\{ x_i \in \left| \underset{j=1}{\overset{i}{\sum}} A_j / x_i \in A_j, s_i = \sum_{j=1}^r n_i^{(j)} \leq N_i \right. \right\}$$

Populațiile neomogene $A_j \subset \Omega$ ($j = 1, 2, \dots, r$) sînt *asociabile* dacă sînt asociabile relativ la fiecare tip i de indivizi (pentru $i = 1, 2, \dots, p$) și *asocierea lor* este populația neomogenă care conține toți indivizii din populațiile A_j ($j = 1, 2, \dots, r$). Notăm :

$$\left| \underset{j=1}{\overset{i}{\sum}} A_j \right| = \left\{ x_i \in \left| \underset{j=1}{\overset{i}{\sum}} A_j / x_i \in A_j, s_i = \sum_{j=1}^r n_i^{(j)} \leq N_i; i = 1, \dots, p \right. \right\}$$

Teorema 2. Dacă populațiile neomogene $A_j \subset \Omega$ ($j = 1, 2, \dots, r$) sînt disjuncte două cîte două relativ la tipul i_0 de indivizi, atunci ele sînt asociabile relativ la tipul i_0 de indivizi.

Demonstrație : Fie A_k o populație oarecare dintre populațiile A_j ($j = 1, 2, \dots, r$) și să presupunem că :

$$x_{i_0}^{(k)} \in A_k, \quad n_{i_0}^{(k)} \leq N_{i_0}.$$

Deoarece A_k și A_j ($j \neq k$) sînt disjuncte pentru orice $j = 1, 2, \dots, r$ ($j \neq k$), rezultă că $x_{i_0} \notin A_j$ pentru orice $j = 1, 2, \dots, r$ ($j \neq k$) și deci $\sum_{j=1}^r n_{i_0}^{(j)} = n_{i_0}^{(k)} \leq N_{i_0}$, adică populațiile neomogene A_j ($j = 1, 2, \dots, r$) sînt asociabile. Dacă $x_{i_0} \notin A_k$ rezultă :

1°) sau $x_{i_0} \in A_k, k' \in \{1, 2, \dots, r\}, (k, \neq k')$ și $x_{i_0} \notin A_j$ pentru nici un $j \in \{1, 2, \dots, r\}, (j \neq k')$ în care caz $\sum_{j=1}^r n_{i_0}^{(j)} = n_{i_0}^{(k')} \leq N_{i_0}$,

2°) sau $x_{i_0} \notin A_j$ pentru nici un $j \in \{1, 2, \dots, r\}$ și deci $\sum_{j=1}^r n_{i_0}^{(j)} = 0$.

În ambele cazuri rezultă că populațiile neomogene A_j (pentru $j = 1, 2, \dots, r$) sînt asociabile.

Corolar. Dacă populațiile $A_j \subset \Omega$ ($j = 1, 2, \dots, r$) sînt disjuncte două cîte două, atunci ele sînt asociabile.

Pe baza teoremei 2 și a corolarului ei se pot verifica ușor următoarele proprietăți :

P_1 . Populațiile omogene $A^{(i)} \subset \Omega$ ($i = 1, 2, \dots, q; q \leq p$) sînt asociabile.

P_2 . Subpopulațiile omogene maxime $A^{[i]} \subset A$ ($i = 1, 2, \dots, p$) ale unei populații neomogene $A \subset \Omega$ sînt asociabile și asocierea lor este :

$$\bigcup_{i=1}^p A^{[i]} = A$$

P_3 . Pentru orice populație neomogenă $A \subset \Omega$ care are complementara $\bar{A} \subset \Omega$, rezultă că populațiile omogene $\bar{A}^{(i)}$ ($i = 1, 2, \dots, p$) sînt asociabile și asocierea lor este :

$$\bigcup_{i=1}^p \bar{A}^{(i)} = \bar{A}$$

P_4 . Dacă populațiile neomogene $A \subset \Omega$ și $B \subset \Omega$ sînt asociabile, atunci :

$$A \mid \bigcup_{i=1}^p \bar{A}^{(i)} B = \bigcup_{i=1}^p (A \mid \bar{A}^{(i)} B)$$

În general, pentru populațiile neomogene asociabile $A_j \subset \Omega$ ($j = 1, 2, \dots, r$) rezultă :

$$\bigcup_{j=1}^r A_j = \bigcup_{i=1}^p \left(\bigcup_{j=1}^r A_j \right)$$

Disocierea populațiilor. Se numește *disociere* a populației A în r (r — număr natural finit) subpopulații $A_j \subset A$ ($j = 1, 2, \dots, r$), o descompunere (desfacere) a lui A în subpopulațiile sale $A_j \subset A$ ($j = 1, 2, \dots, r$) astfel ca :

$$A = \bigcup_{j=1}^r A_j$$

Orice populație neomogenă $A \subset \Omega$ se poate disocia în subpopulațiile sale omogene maxime $A^{(i)}$ ($i = 1, 2, \dots, p$), disociere pe care o numim *disociere de bază* :

$$A = \{A^{(1)}, A^{(2)}, \dots, A^{(p)}\}$$

Intersecția populațiilor. Considerăm populațiile neomogene :

$$A = \{x_i \in A / i = 1, 2, \dots, p; n_i \in N_0, p \in N\}$$

$$B = \{x_i \in B / i = 1, 2, \dots, p; m_i \in N_0, p \in N\}$$

Intersecția populațiilor neomogene $A \subset C$ și $B \subset \Omega$ este populația care conține toți indivizii care aparțin atât populației A cât și populației B . Notăm :

$$A \cap B = \{x_i \in A \cap B / i = 1, \dots, p; x_i \in A, x_i \in B, \mu_i = \min(n_i, m_i)\}$$

Proprietăți : P_1 . Pentru oricare populații $A_j \subset \Omega$ ($j = 1, 2, 3$) rezultă :

$$(A_1 \cap A_2) \cap A_3 = A_1 \cap (A_2 \cap A_3)$$

P_2 . Dacă populațiile $A_j \subset \Omega$ ($j = 1, 2, 3$) sînt asociabile atunci :

$$A_1 \cup (A_2 \cap A_3) = (A_1 \cup A_2) \cap (A_1 \cup A_3)$$

P_3 . Dacă populațiile neomogene A_j ($j = 1, 2, 3$) sînt asociabile și disjuncte două câte două atunci :

$$A_1 \cap (A_2 \cup A_3) = (A_1 \cap A_2) \cup (A_1 \cap A_3)$$

unde:

$$n_A = \sum_{i=1}^p n_i \text{ este numărul total de indivizi din } A$$

$$N_\Omega = \sum_{i=1}^p N_i \text{ este numărul total de indivizi din } \Omega$$

Indicatorul populației A poate fi interpretat ca puterea relativă la tipul i de indivizi a populației A .

Considerăm populația neomogenă cu priorități:

$\tilde{A} = \{x_i \in \tilde{A}; x_i \text{ are prioritatea } \pi_i/i = 1, \dots, p; n_i \in N_0, p \in N, \pi_i \in R\}$ din populația totală $\tilde{\Omega}$ cu aceleași priorități. Puterea populației neomogene cu priorități $\tilde{A} \subset \tilde{\Omega}$ este:

$$P_{\tilde{A}} = \frac{\sum_{i=1}^p n_i \pi_i}{\sum_{i=1}^p N_i \pi_i}$$

Această este formula generală a puterii unei populații cu sau fără priorități; pentru populațiile fără priorități se consideră $\pi_i = 1$ pentru orice $i = 1, 2, \dots, p$.

Populații aleatoare. Populația neomogenă

$$A = \{x_i \in A/i = 1, \dots, p; n_i \leq N_i; n_i \in N_0, p \in N\}$$

se numește *aleatoare* (stochastică) dacă cel puțin una dintre n_i ($i = 1, 2, \dots, 3$) este variabilă aleatoare.

Pentru a pune în evidență repartiția unei variabile aleatoare discrete n_i este suficient să se indice valorile $n_i^{(1)}, n_i^{(2)}, \dots, n_i^{(s)}$ pe care ea le poate lua și probabilitățile corespunzătoare:

$$p_i^{(r)} = P(n_i = n_i^{(r)}) \quad (r = 1, 2, \dots, s)$$

definite pe un câmp de probabilitate $\{\Omega, K, P\}$.

Variabilele aleatoare n_i ($i = 1, 2, \dots, p$) caracterizează subpopulațiile omogene maxime $A^{[i]} \subset A$ ($i = 1, 2, \dots, p$) reprezentînd mărimea lor (numărul de indivizi) la un moment dat t . A spune deci că variabila aleatoare n_i este la momentul t în starea n (i) este echivalent cu a spune că subpopulația omogenă $A^{[i]}$ este la momentul t în starea $A_{(i)}^{[t]}$. Trecerea subpopulației omogene $A^{[i]} \subset A$ din starea $A_{(i)}^{[t]}$ în starea $A_{(s)}^{[t]}$ este caracterizată prin probabilitatea de trecere:

$$p_i(r, n_i^{(r)}; s, n_i^{(s)}) = P(n_i(s) = n_i^{(s)} | n_i(r) = n_i^{(r)})$$

definită pe același câmp de probabilitate.

P_4 . Dacă populațiile neomogene $A_j (j = 1, 2, 3)$ sint asociabile dar nu sint disjuncte două cîte două, atunci :

$$A_1 \cap (A_2 \cup A_3) \subseteq (A_1 \cap A_2) \cup (A_1 \cap A_3)$$

Intersecția relativă la tipul i de indivizi a două populații neomogene $A \subset \Omega$ și $B \subset \Omega$ este populația omogenă pe care o notăm :

$$A \cap_i B = \{x_i \in A \cap B / x_i \in A, x_i \in B, \mu_i = \min(n_i, m_i)\}$$

Populațiile omogene $A \cap_i B (i = 1, 2, \dots, p)$ sint asociabile și asocierea lor este :

$$A \cap B = \bigcup_{i=1}^p (A \cap_i B)$$

Intersecția relativă la tipul i de indivizi are proprietăți similare celor date pentru intersecția populațiilor neomogene.

Diferența populațiilor. Considerăm populațiile neomogene $A \subset \Omega$ și $B \subset \Omega$. Dacă $B \subset A$, atunci există *diferența relativă la tipul i de indivizi* a celor două populații care este o populație omogenă ce conține toți indivizii de tip i din A care nu sint în B și care se notează :

$$A - B = \{x_i \in A - B / x_i \in A, x_i \in B, 0 \leq d_i = n_i - m_i\}$$

Pentru două populații neomogene $A \subset \Omega$ și $B \subset \Omega$, astfel ca $B \subset A$ se numește *diferența lor populația* care conține toți indivizii din A care nu sint în B și care se notează :

$$A - B = \{x_i \in A - B / i = 1, \dots, p; x_i \in A, x_i \in B, 0 \leq d_i = n_i - m_i\}$$

Indicatorul unei populații neomogene $A \subset \Omega$ este :

$$\chi(A; x_i) = \frac{n_i}{N_i}, (i = 1, 2, \dots, p)$$

Indicatorul populației A este specific fiecărui tip $i (i = 1, \dots, p)$ de indivizi din A și poate lua valori cuprinse între 0 și 1. El este o generalizare atît a indicatorului unei mulțimi cît și a funcției caracteristice a unei submulțimi care se definește în algebrele booleene.

Puterea unei populații neomogene A este :

$$P_A = \frac{n_A}{N_\Omega}$$

Subpopulația omogenă aleatoare $A^{(i)} \subset A$ este *markoviană* dacă probabilitatea ca ea să fie în starea $A_{(t+1)}^{(i)}$ nu depinde decât de starea $A_{(t)}^{(i)}$ a ei. Probabilitățile de trecere pentru subpopulațiile markoviene vor fi deci :

$$p_i^{(j,k)} = P(n_i(t+1) = k / n_i(t) = j)$$

Ω = Pentru studierea globală a populației neomogene aleatoare $A \subset \Omega$ considerăm vectorul p -dimensional :

$$\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_p)$$

Repartiția vectorului aleator $\mathbf{n}$ se pune în evidență prin indicarea valorilor :

$$\mathbf{n}^{(r)} = (n_1^{(r)}, n_2^{(r)}, \dots, n_p^{(r)})$$

pe care el le poate lua și a probabilităților corespunzătoare :

$$p^{(r)} = P(\mathbf{n}(t) = \mathbf{n}^{(r)})$$

definite pe un cîmp general de probabilitate.

Vectorul aleator $\mathbf{n}$ caracterizează populația aleatoare neomogenă $A \subset \Omega$; a spune că vectorul aleator $\mathbf{n}$ se află la momentul t în starea $\mathbf{n}(t)$ este echivalent cu a spune că populația A se află la momentul t în starea $A(t)$. Trecerea populației aleatoare neomogene A din starea $A(r)$ în starea $A(s)$ este caracterizată prin probabilitățile de trecere :

$$p(r, \mathbf{n}^{(r)}; s, \mathbf{n}^{(s)}) = P(\mathbf{n}(s) = \mathbf{n}^{(s)} / \mathbf{n}(r) = \mathbf{n}^{(r)})$$

Probabilitățile de trecere pentru populații markoviene sînt :

$$p^{(k,l)} = P(n(t+1) = k / n(t) = j)$$

Echivalența în probabilitate a populațiilor aleatoare. Considerăm populațiile aleatoare neomogene $A \subset \Omega$ și $B \subset \Omega$ și fie :

$$p_i^{(r)} = P(n_i = n_i^{(r)}), (r = 1, 2, \dots, s)$$

$$q_i^{(r)} = P(m_i = m_i^{(r)}), (r = 1, 2, \dots, s)$$

Spunem că populațiile aleatoare neomogene A și B sînt *echivalente în probabilitate relativ la tipul i* de indivizi dacă $p_i^{(r)} = q_i^{(r)}$. Notăm :

$$A \stackrel{i}{\sim} B$$

Populațiile aleatoare neomogene $A \subset \Omega$ și $B \subset \Omega$ sînt *echivalente în probabilitate* dacă sînt echivalente în probabilitate relativ la fiecare

tip i de indivizi ($i = 1, 2, \dots, p$). Notăm : $A \stackrel{i}{\sim} B$. Dacă $A \stackrel{i}{\sim} B$ atunci evident $p^{(r)} = q^{(r)}$ unde :

$$q^{(r)} = P(\mathbf{m} = \mathbf{m}^{(r)}); \mathbf{m} = (m_1, m_2, \dots, m)$$

P_1 . Proprietăți : P_1 . Două populații neomogene aleatoare $A \subset \Omega$ și $B \subset \Omega$ echivalente sînt echivalente în probabilitate.

P_2 . Două populații aleatoare neomogene $A \subset \Omega$ și $B \subset \Omega$ echivalente în probabilitate sînt echivalente dacă $p_i = q_i$ pentru $i = 1, 2, \dots, p$.

P_3 . Indicatorul unei populații neomogene aleatoare $A \subset \Omega$ este tot o variabilă aleatoare care specifică frecvența relativă a indivizilor de tipul i în populația totală Ω .

P_4 . Dacă populațiile aleatoare neomogene A și B sînt asociabile atunci asocierea lor $A \sqcup B$ este tot o populație aleatoare neomogenă și rezultă : $M(s_i) = M(n_i) + M(m_i)$ pentru $i = 1, 2, \dots, p$ unde $M(x)$ este valoarea medie a variabilei aleatoare x iar $s_i = n_i + m_i$.

P_5 . Intersecția a două populații aleatoare neomogene A și B este tot o populație aleatoare și rezultă : $M(\mu_i) = M(\min(n_i, m_i))$ pentru $i = 1, 2, \dots, p$.

BIBLIOGRAFIE

1. Balea P. : Contribuții în teoria așteptării folosind conceptul de populație aleatoare (teza de doctorat).
2. Billingsley P. : Convergence of Probability Measures ; John Wiley, New York, 1968.
3. Grenander U. : Probabilities on Algebraic Structures ; John Wiley, New York, 1963.
4. Kuratowski K. : Introducere în teoria mulțimilor și în topologie ; Ed. Tehnică, București, 1959.
5. Moisil Gr. C. : Elemente de logică și teoria mulțimilor ; Ed. științifică, București, 1969.

Über das Konzept der Zufallsgesamtheit

Man definiert eine Gesamtheit wie folgt :

$$A = \{x_i \in A / i = 1, 2, \dots, p; n_i, p \in N\}$$

Es werden einige Begriffe im Zusammenhang mit diesem Konzept beschrieben : „Äquivalenz der Gesamtheiten, Teilgesamtheit, Komplementgesamtheit. Es werden Operationen mit Gesamtheiten vorgestellt einige von ihnen haben die selbe Bedeutung wie auch im Falle der Mengenlehre (Durchschnitt, Subtrahieren), andere aber haben neue Bedeutungen (Assoziation, Dissoziation). Nachdem einige quantitative Kenngrößen dargelegt werden, werden die Zufallsgesamtheiten definiert und ihre Eigenschaften festgelegt.

C.Z. 535.5.537.33

ELECTRO-OPTICAL PROPERTIES OF TWO BINARY CHOLESTERIC MIXTURES

IULIANA CUCULESCU*

A parallelism between the electro-optical properties of two binary cholesteric mixtures containing in different ratio cholesteryl chloride and cholesteryl crotonate is presented. The mixtures MI 50% : 50% and MII 75% : 25% (ClCh : CrCh by weight) were analysed by plotting the polar diagrams and by depolarisation measurements in an electric field ($A \perp P$), together with microstructural observations. The memory effect was rendered evident in the mixture MI 50% and also the cholesteric — nematic phase transform in the mixture MII 75%.

Introduction

Several theoretical [1/, 2/, 3/, 4/] and experimental papers [5/, 6/, 7/, 8/] render evident and study the way in which an electric field determines the modification of the texture of a CLC. The electric field acts in different ways when the dielectric anisotropy of the studied mesophase is positive or negative. The sign of the dielectric anisotropy may also be correlated with the dextrogyre or levogyre optical active character of the liquid crystal. Generally, CLC with positive dielectric anisotropy are dextrogyre and those with negative dielectric anisotropy are levogyre.

Experiment

The analysed materials are binary cholesteric mixtures of cholesteryl chloride and cholesteryl crotonate 50 : 50% by weight and 75 : 25% by weight also cholesteryl chloride and cholesteryl crotonate (respectively MI — 50% and MII — 75%) [9/]. The cells containing the corresponding mixtures were prepared by heating, through capilarity methods.

In previous works the mesophase interval [10/, the refraction indexes [11/ and the sign of the dielectric anisotropy [12/ were determined, and were evidenced: the existence of the memory effect for the mixture MI 50% [13/, the occurrence of the phase transform cholesteric-nematic in the mixture MII 75% [14/ and its bistabile character [15/, 16/.

In this paper the modifications of the molecular arrangements of these two mixtures, under the influence of d.c. electric field, are presented. The difference between these modifications is explained by the difference of the signs of their dielectric anisotropy and by the difference between the signs of their optical activities.

Polar diagrams, rotatory power

For obtaining the polar diagrams an experimental arrangement as that in Fig. 1 was used. By mechanically polishing the electrodes, the

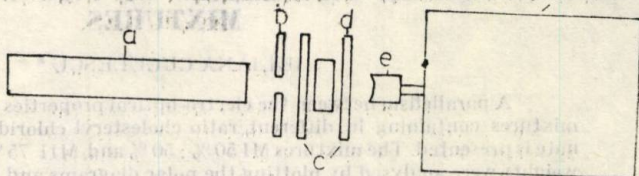
Manuscript received 13 July 1979

* Associated Professor Physics Dep.

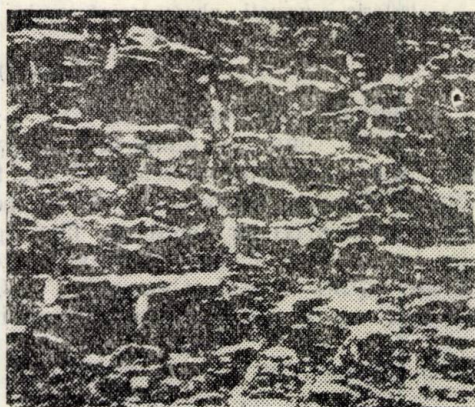
cells arrived to have a planar texture with the microstructural aspects in the Fig. 2 a, b. The mixture MI 50% had a structure with Maltha crosses and the mixture MII 75% had a planar structure with disclinations.

Fig. 1 — Experimental arrangement.

- a) He—Ne lasser
- b) colimator
- c) polarisers
- d) sample
- e) Si-photovoltaic cell
- f) detection and recording device



a



b

Fig. 2 — Microstructural aspects (magnitude : $\times 125$)

- a) MI 50% mixture
- b) MII 75% mixture

The polar diagrams for $T = 298$ K are represented in Fig. 3 a, b, indicating the intensity of the light transmitted by the system when the angle between the polariser and the analyser varied from 0 to 180. The sense of rotation of the analyser relative to the polariser was the same in all the measurements for both cells. From Fig. 3 a, b are seen the levogire character of the mixture MI 50% and the dextrogire character of the mixture MII 75%. The application of the increasing continuous electric fields on the two mixtures modified the polar diagrams as is represented in Fig. 4 and 5. In the case of the mixture MI 50% a deformation of the diagrams was observed, arriving finally to the same value for the intensity at all the angles between the polariser and the analyser. This showed the depolarisation of the light determined by the conic focal structure, obtained after applying the electric fields. For the mixture MII 75% the polar diagrams rotated, arriving finally to the diagram corresponding to the nematic homeotropic, which transmits maximally when AIIP and for which the rotatory power is null.

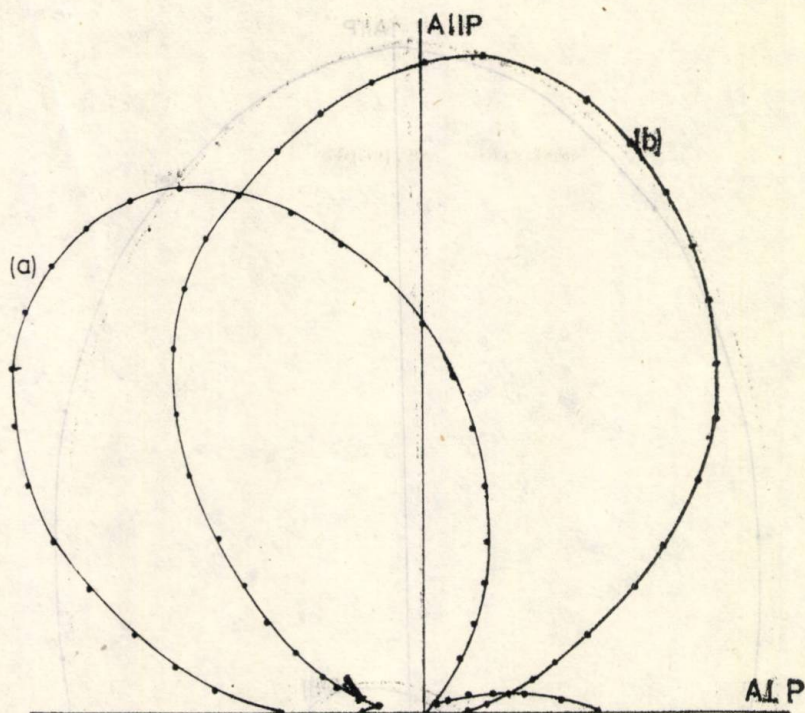


Fig. 3 — Polar diagrams $T = 298$ K

a) MI 50% mixture ($27 \mu\text{m}$ thickness); b) MII 75% mixture ($30 \mu\text{m}$ thickness)

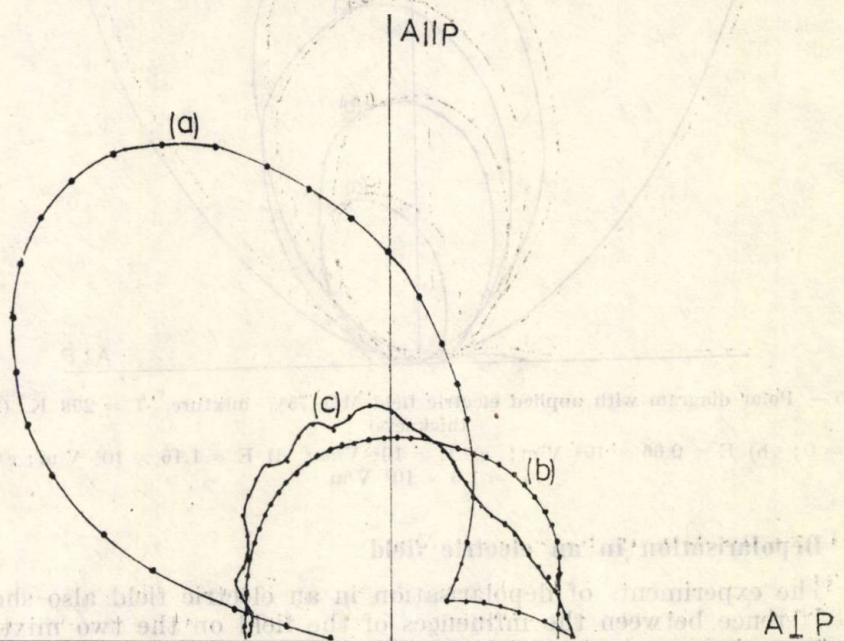


Fig. 4 — Polar diagram with applied electric field

MI 50% mixture, $T = 298$ K ($27 \mu\text{m}$ thickness); a) $E = 0$; b) $E = 6.6 \cdot 10^6$ V/m; c) 30 minutes after electric field removal

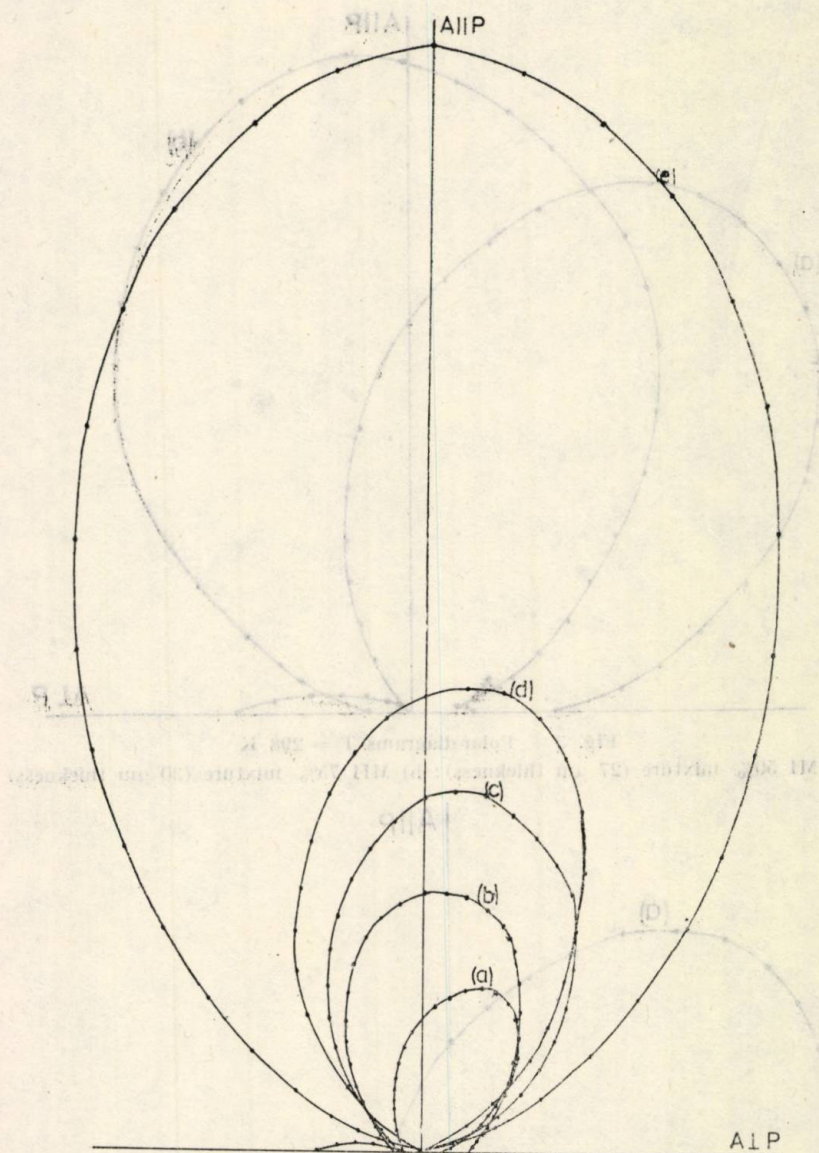


Fig. 5 — Polar diagram with applied electric field MII 75% mixture, $T = 298$ K. ($30 \mu\text{m}$ thickness)

a) $E = 0$; b) $E = 0.66 \times 10^3$ V/m; c) $E = 10^3$ V/m; d) $E = 1.16 \times 10^3$ V/m; e) $E = 1.6 \times 10^3$ V/m

Depolarisation in an electric field

The experiments of depolarisation in an electric field also showed the difference between the influences of the field on the two mixtures. These experiments consisted in registering the variation of the intensity

of the light (Fig. 6, 7) transmitted by cells between crossed polars, when the temperature was varied from that in which the material is isotropic to the room temperature.

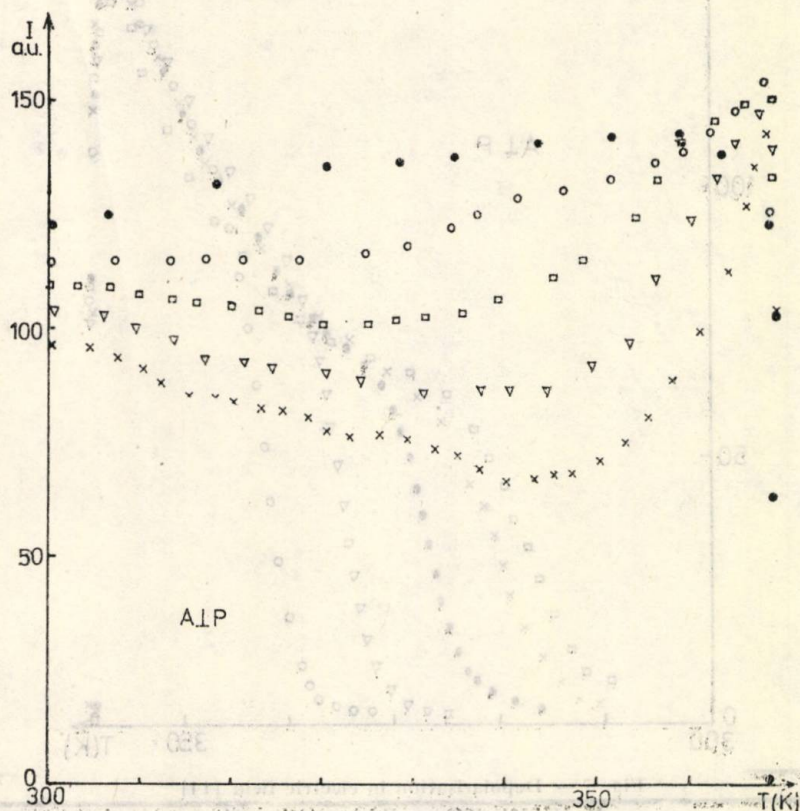


Fig. 6 — Depolarisation in electric field. MI 50% mixture (27 μm thickness)

- — $E = 0$
- — $E = 0.37 \times 10^3 \text{ V/m}$
- — $E = 0.74 \times 10^3 \text{ V/m}$
- △ — $E = 1.11 \times 10^3 \text{ V/m}$
- × — $E = 1.48 \times 10^3 \text{ V/m}$

The electric field applied to the mixture MI 50% modified its ordering during the temperature interval but does not produce a phase transformation in this mixture. The electric field applied to the mixture MII 75% during the temperature interval produced the phase transformation cholesteric — nematic at different temperatures, depending on the intensity of the field.

By this method was possible to determine a phase diagram $E_c = f(T)$ for the mixture MII 75% [14].

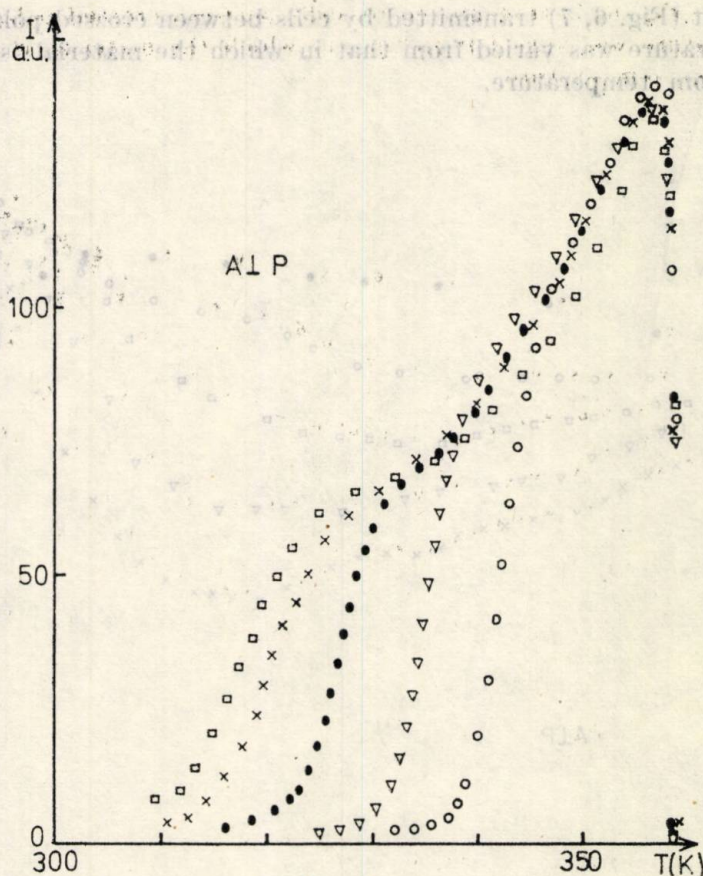


Fig. 7 — Depolarisation in electric field [14]

M II 75% (30 μm thickness)

□ — $E = 1.5 \times 10^3$ V/m

× — $E = 1.58 \times 10^3$ V/m

● — $E = 1.66 \times 10^3$ V/m

Δ — $E = 1.86 \times 10^3$ V/m

○ — 2×10^3 V/m

Conclusions

The mixture MI 50% reveals a memory effect, characteristic to CLC having a negative dielectric anisotropy. In the mixture MII 75% a cholesteric nematic phase transform takes place, which varies with temperature and with the electric field; this is possible only when the dielectric anisotropy is positive.

The variations of the intensity of the transmitted light were interpreted by correlating them with the microstructural changes registered simultaneously with the light signal.

REFERENCES

1. M. J. Stephen, S. P. Straley, Rev. of Mod. Phys. 46, 4 (1974).
2. R. B. Meyer, Appl. Phys. Lett., 12, 9, 291 (1968).
3. P. G. de Gennes, Solid State Commun. 6, 163—165 (1968).
4. W. Greubel, Appl. Phys. Lett., 25 (1), 5 (1974).
5. G. H. Heilmeyer, J. E. Goldmacher, Proc. I.E.E.E., 57(1), 34 (1969).
6. J. Wysochi, J. Adams, W. Haas, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 8, 471 (1969).
7. H. Baessler, M. M. Labes, Journ. Chem. Phys., 51, 1846 (1969), Phys. Rev. Lett., 21, 1791 (1968).
8. H. V. Rega, E. Sackmann — Ber. Bunsen. Ges., 78, 915 (1974).
9. I. Cuculescu, Doctorat thesis (Univ. Buc., 1977).
10. I. Cuculescu, C. Motoc, M. Honciuc, O. Savin, Rev. Roum. Phys. 22 (6) 1977.
11. I. Cuculescu, C. Motoc, M. Honciuc, O. Savin, St. Cerc. Fiz., 29 (11), 1977.
12. Intern. Congress Liq. Crist.-Bordeaux 1978—DP.16.
13. C. Motoc, I. Cuculescu, I. Baci, M. Honciuc, Rev. Roum. Phys. 22, 1, 1977.
14. C. Motoc, I. Cuculescu, M. Honciuc, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 45, (3, 4) 1978.
15. I. Cuculescu, C. Motoc, Rev. Roum. Phys., 22, 9, 1977.
16. C. Motoc, I. Cuculescu, M. Honciuc, O. Savin, Bull. I.P.B., XXXIX, 4, 1977.

Proprietăți electro-optice a două mixturi binare compensate

Este prezentat un paralelism între proprietățile electro-optice ale amestecurilor formate din două cristale lichide colesterice, clorură de colesteril și crotonat de colesteril, respectiv M I 50 : 50 % și M II 75 : 25 % procente în greutate.

Cele două mixturi au fost analizate prin trasarea diagramelor polare în lumină polarizată în funcție de temperatură și de cimpul electric aplicat și prin măsurători de depolarizare a luminii ($A \perp P$), efectuate în prezența unui cimp electric, rezultatele măsurărilor s-au corelat cu observațiile microstructurale. În mixtura M I 50 % s-a pus în evidență efectul de memorie și în mixtura M II 75 % s-a studiat transformarea colesteric-nematic.

C.Z.: 532.783: 517.949

PROBLEMA EULER PENTRU CRISTALE LICHIDE NEMATICE

CRISTIAN FLOREA *

Densitatea de energie liberă este prezentată ca funcție de modulele elastice și de coeficienții de curbură ai cristalelor lichide în termenii teoriei Landau. Este arătat faptul că disclinațiile sunt linii extremale pentru problema Euler aplicată funcției de energie liberă. O scurtă prezentare pentru evoluția disclinațiilor este făcută în finalul lucrării.

1. Proprietățile elastice ale cristalelor lichide

Cristalele lichide sunt clase de substanțe, organice, care sub influența temperaturii sau a unui solvent prezintă o mezofază, denumire introdusă de Friedel [1], pentru care proprietățile sunt intermediare între ale unui solid și lichid.

Acest comportament oarecum deosebit a încercat să fie explicat în termeni microscopici prin existența unui potențial de tip ne-Lennard-Jones între moleculele cristalului lichid. Problema acestui potențial a făcut obiectul unui mare număr de lucrări dată fiind specificitatea polarității moleculelor de cristal lichid geometric și fizic. Luarea în considerare a forțelor dispersive, a forțelor de inducție, a forțelor dipolare propriu-zise precum și a forțelor de repulsie, conduc pe Chandrasekhar [2] la exprimarea unui potențial intermolecular anizotrop care depinde de distanța dintre molecule și de poziția axei moleculare față de o axă unică de orientare.

Consecințele unui astfel de potențial intermolecular sunt păstrarea unei ordini orientaționale asociate unei dezordini translaționale pe domenii de dimensiuni apreciabile la scară moleculară. Diferitele situații de ordine duc la subîmpărțirea cristalelor lichide în 3 clase — nematice — moleculele rămân paralele, centrul lor de greutate mișcându-se oricum unele față de altele — colesterice — moleculele adoptă aranjament nematic în plane în care orientarea unică moleculară se schimbă cu o anumită cantitate de la plan la plan — smectice — în care moleculele rămân paralele în lamele, centrele lor de greutate găsiindu-se în același plan.

Manuscris predat redacției la data de 2 octombrie 1979.

* Asistent Catedra de Fizică.

În cele ce urmează ne vom referi îndeosebi la nematice.

Ne alegem un sistem de referință față de care considerăm o structură nematică. Modul în care moleculele se pot abate de la structura ideal ordonată se poate vedea în fig. a, b, c.

Numim cele trei posibilități de deformare, alunecare, răsucire, întindere cu îndoire. Fig. a, b, c.

Respectind notațiile lui Frank [3] vom defini

$$\begin{aligned} s_1 &= \frac{\partial n_x}{\partial x} t_1 = -\frac{\partial n_y}{\partial x} b_1 = \frac{\partial n_x}{\partial z} \\ s_2 &= \frac{\partial y_y}{\partial y} t_2 = \frac{\partial n_x}{\partial y} b_2 = \frac{\partial n_y}{\partial z} \end{aligned} \quad (1)$$

Se consideră față de sistemul de referință ales componentele directorului de orientare :

$$\begin{aligned} n_x &= a_1 x + a_2 y + a_3 z \\ n_y &= a_4 x + a_5 y + a_6 z \end{aligned} \quad (2)$$

$$n_z = 1$$

Care prin identificare dau imediat :

$$a_1 = s_1; a_2 = t_2; a_3 = b_1; a_4 = -t_1; a_5 = s_2; a_6 = b_2 \quad (3)$$

Ținînd seama de caracterul „elastic” dobîndit de sistem în urma existenței potențialului intermolecular, o astfel de deformare este echivalentă cu o modificare a energiei libere a sistemului, a cărei densitate se poate scrie după Landau și Lifschitz [4]

$$b = \sum_{i=1}^6 a_i k_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 a_i a_j k_{ij} \quad (4)$$

În care a sînt parametrii geometrici ai deformării iar k sînt modulii elastici.

Invarianța densității de energie liberă, la transformări ale axelor de coordonate, restrînge numărul coeficienților nenuli k_i , k_{ij} din expresia (4).

Astfel, în urma unei rotații de 90° în sens trigonometric în jurul lui z , noile axe notate cu x' , y' , z' corespund vechilor axe, după cum urmează :

$$x' \rightarrow y; y' \rightarrow -x; z' \rightarrow z \quad (5)$$

De aici :

$$\begin{aligned}
 a'_1 &= s'_1 = \frac{\partial n_{x'}}{\partial x'} = \frac{\partial n_y}{\partial y} = s_2 = a_5 \\
 a'_2 &= t'_2 = \frac{\partial n_{x'}}{\partial y'} = -\frac{\partial n_y}{\partial x} = t_1 = -a_4 \\
 a'_3 &= b'_1 = \frac{\partial n_{x'}}{\partial z'} = \frac{\partial n_y}{\partial z} = b_2 = a_6 \\
 a'_4 &= -t'_1 = -\frac{\partial n_{y'}}{\partial x'} = \frac{\partial n_x}{\partial y} = -t_2 = -a_2 \\
 a'_5 &= s'_2 = \frac{\partial n_{y'}}{\partial y'} = \frac{\partial n_x}{\partial x} = s_1 = a_1 \\
 a'_6 &= b'_2 = \frac{\partial n_{y'}}{\partial z'} = \frac{\partial n_x}{\partial z} = -b_1 = -a_3
 \end{aligned} \tag{6}$$

Avind în vedere legătura dintre parametrii geometrici rezultă din invarianța densității de energie liberă următoarele egalități :

$$k_1 = k_5; k_2 = -k_4; k_3 = k_6 = 0 \tag{7}$$

$$\begin{aligned}
 k_{11} &= k_{55}; k_{22} = k_{44}; k_{33} = k_{66}; k_{12} = k_{45} \\
 k_{13} &= k_{56} = 0; k_{14} = -k_{25}; k_{15} = k_{51}; k_{16} = k_{35} = 0 \\
 k_{21} &= k_{12} = -k_{45}; k_{23} = k_{46} = 0; k_{24} = k_{42} \\
 k_{25} &= -k_{14}; k_{26} = k_{43} = 0; k_{31} = k_{13} = 0; \\
 k_{32} &= k_{23} = k_{46} = 0; k_{34} = k_{26} = 0; k_{36} = k_{63} = 0 \\
 k_{41} &= k_{14} = -k_{25}; k_{42} = k_{24}; k_{43} = k_{34} = k_{26} = 0 \\
 k_{46} &= k_{23} = 0; k_{51} = k_{45}; k_{52} = k_{25} = -k_{14}; \\
 k_{53} &= k_{35} = k_{13} = 0; k_{55} = k_{11}; k_{66} = k_{33}.
 \end{aligned} \tag{8}$$

Cu această rotație de 90° nu am putut stabili încă o relație de identificare pentru coeficienții k_{15} și k_{24} .

Făcînd o rotație de 45° în jurul lui az noile coordonate $x'y'z'$ față de de vechile coordonate se scriu :

$$\begin{aligned}
 x' &= \frac{\sqrt{2}}{2} (x + y) \\
 y' &= \frac{\sqrt{2}}{2} (x - y) \\
 z' &= z
 \end{aligned} \tag{9}$$

de unde :
$$\frac{\sqrt{2}}{2} a_1 x' - \frac{\sqrt{2}}{2} a_1 y' + \frac{\sqrt{2}}{2} a_2 x' + \frac{\sqrt{2}}{2} a_2 y' + a_3 z' = n x' \quad (10)$$

$$\frac{\sqrt{2}}{2} a_4 x' - \frac{\sqrt{2}}{2} a_4 y' + \frac{\sqrt{2}}{2} a_5 x' + \frac{\sqrt{2}}{2} a_5 y' + a z' = n y'$$

$$\frac{\partial n_{x'}}{\partial z'} = a_3 = a'_2; \quad \frac{\partial n_{y'}}{\partial x'} = \frac{\sqrt{2}}{2} (a_4 + a_5) = a'_4 \quad (11)$$

$$\frac{\partial n_{y'}}{\partial y'} = \frac{\sqrt{2}}{2} (a_5 - a_4) = a'_5; \quad \frac{\partial n_{z'}}{\partial z'} = a_6 = a'_6$$

Ținând seama de aceeași invarianță a densității de energie liberă, obținem :

$$k_{11} - k_{15} - k_{22} - k_{24} = 0 \quad (12)$$

Considerăm acum o rotație oarecare, pentru care legăturile între noile și vechile coordonate sînt :

$$\begin{aligned} x' &= \lambda_1 x + \lambda_2 y & y &= \lambda_2 x' + \lambda_1 y' \\ y' &= \lambda_2 x + \lambda_1 y & x &= \lambda_1 x' - \lambda y' \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \cos \varphi \\ \lambda_2 &= \sin \varphi \end{aligned}$$

φ fiind o rotație oarecare.

În aceste condiții :

$$\begin{aligned} n_{x'} &= a_1(\lambda_2 x' + \lambda_1 y') + a_2(\lambda_1 x' + \lambda_2 y') + a_3 z' \\ n_{y'} &= a_4(\lambda_2 x' + \lambda_1 y') + a_5(\lambda_1 x' + \lambda_2 y') + a_6 z' \end{aligned} \quad (14)$$

care, ordonate după x' , y' și z' și prin identificarea de coeficienți, dau :

$$\begin{aligned} a'_1 &= a_1 \lambda_2 + a_2 \lambda_1; & a'_4 &= a_4 \lambda_2 + a_5 \lambda_1 \\ a'_2 &= a_1 \lambda_1 + a_2 \lambda_2; & a_5 &= a_4 \lambda_1 + a_5 \lambda_2 \end{aligned} \quad (15)$$

Această condiție geometrică care conduce la :

$$k_{12} = k_{14} = 0 \quad (16)$$

Presupunind și faptul că fizic nu există nici o deosebire între situația $\vec{n}$ și $-\vec{n}$, adică :

$$x' \rightarrow x$$

$$y' \rightarrow y \quad (17)$$

$$z' \rightarrow -z$$

pentru care :

$$n_{x'} = -a_1 x' + a_2 y' + a_3 z' \quad (18)$$

$$n_{y'} = a_4 x' - a_5 y' - a_6 z'$$

$$\frac{\partial n_{x'}}{\partial x'} = -a_1; \quad \frac{\partial n_{y'}}{\partial y'} = -a_5; \quad \frac{\partial n_{y'}}{\partial z'} = -a_6 \quad (18')$$

$$\text{De unde : } k_1 = k_5 = k_2 = 0 \quad (19)$$

La fel și :

$$k_{12} = k_{13} = k_{14} = k_{25} = k_{35} = k_{45} = k_{26} = k_{36} = k_{46} = 0 \quad (20)$$

O serie de relații le avem și din celelalte transformări.

La toate acestea putem adăuga proprietatea de enantiomorfie, adică aceea proprietate a unei structuri de a se deosebi de imaginea ei în oglindă. Pentru neenantiomorfism :

$$x' \rightarrow x; \quad y' \rightarrow -y; \quad z' \rightarrow z \quad (21)$$

Pentru care :

$$n_{x'} = a_1 x' - a_2 y' + a_3 z'$$

$$n_{y'} = -a_4 x' + a_5 y' - a_6 z' \quad (22)$$

$$\frac{\partial n_{x'}}{\partial y'} = -a_2 \text{ adică } k_2 = 0 \text{ și } k_{12} = 0$$

Deci k_1 se anulează în absența polarității fizice, k_2 se anulează în absența enantiomorfismului iar k_{12} se anulează în ambele cazuri.

În general, expresia densității de energie liberă se scrie :

$$b = k_1(s_1 + s_2) + k_2(t_1 + t_2) + \frac{1}{2} k_{11}(s_1 + s_2)^2 + \frac{1}{2} k_{22}(t_1 + t_2)^2 + \frac{1}{2} k_{33}(b_1^2 + b_2^2) + k_{12}(s_1 + s_2)(t_1 + t_2) - (k_{22} + k_{24})(s_1 s_2 + t_1 t_2) \quad (23)$$

Adoptînd notațiile :

$$S_0 = -\frac{k_1}{k_{11}}; \quad t_0 = -\frac{k_2}{k_{22}}; \quad (24)$$

putem redefini densitatea de energie liberă, nu în sensul unui „zero” mai scăzut pentru energia liberă corespunzătoare unei orientări unice perfecte, ci pentru o stare de deformare optimă.

Cu aceste notații :

$$b' = b + \frac{1}{2} k_{11} S_0^2 + \frac{1}{2} k_{22} t_0^2 \quad (25)$$

Acum ținem seama de următoarele notații :

$$\vec{n} (\Delta x \vec{n}) = (\Delta x \vec{n})_z = \frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} = -(t_1 + t_2)$$

$$\Delta \vec{n} = \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} = s_1 + s_2 \quad (25)$$

$$[(\vec{n} \Delta) \vec{n}]^2 = \left(\frac{\partial n_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial n_y}{\partial z} \right)^2 = b_1^2 + b_2^2$$

De aici expresia densității de energie liberă :

$$b = \frac{1}{2} k_{11} (\Delta \vec{n} - s_0)^2 + \frac{1}{2} k_{22} (\vec{n} \Delta x \vec{n} + t_0)^2 + \frac{1}{2} k_{33} [(\vec{n} \Delta) \vec{n}]^2 - \\ - k_{12} (\Delta \vec{n}) (\vec{n} \Delta x \vec{n}) - \frac{1}{2} (k_{22} + k_{24}) [(\Delta \vec{n})^2 + (\Delta x \vec{n})^2 - \Delta \vec{n} : \Delta \vec{n}] \quad (27)$$

unde operatorul din ultima paranteză se poate serie dezvoltat :

$$(\Delta \vec{n})^2 + (\Delta x \vec{n})^2 - \Delta \vec{n} : \Delta \vec{n} = 2 \left(\frac{\partial n_x}{\partial x} \frac{\partial n_y}{\partial y} + \frac{\partial n_y}{\partial y} \frac{\partial n_z}{\partial z} + \frac{\partial n_z}{\partial z} \frac{\partial n_x}{\partial x} - \right. \\ \left. - \frac{\partial n_y}{\partial x} \frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_z}{\partial y} \frac{\partial n_y}{\partial z} - \frac{\partial n_z}{\partial z} \frac{\partial n_x}{\partial x} \right)$$

Expresia (27) poate furniza informații asupra naturii mezofazei în funcție de coeficienții elastici nenuli.

Astfel, mezofaza smectică se caracterizează prin aceea că numai k_{22} și k_{24} sînt nenuli, restul sînt nuli.

Mezofaza nematică se caracterizează prin aceea că sînt nenuli coeficienții k_{11} , k_{22} , k_{33} , k_{24} . Mezofaza colesterică este caracterizată prin aceea că $t_0 \neq 0$ care duce la realizarea unei structuri helicoidale cu pasul dat de :

$$d = \frac{2\pi}{t_0} \quad (28)$$

2. Disinclinații și clasificarea lor

Starea nematică își justifică numele (nematos = fir în grecește), deoarece privită la microscop o astfel de structură apare brăzdată de linii (fire) întinse.

Aceste linii sînt liniile de demarcare a unor domenii de orientare diferită, linii pe care directorul ce definește orientarea suferă o puternică reorientare (Friedel, (1)).

Aceste linii sînt analoge dislocațiilor din solid. Topologia suprafețelor de dislocație este înlocuită de linii de disclinare, deoarece cristalele lichide nu au o structură ordonată spațial pe trei dimensiuni.

Urmărind ideea lui Kléman și Friedel (5) prin analogie cu procesul Volterra de creare a unei dislocații, putem defini o linie L de disclinație, astfel :

1. Se face o tăietură de-a lungul suprafeței S , mărginită de L . Presupunem că moleculele nu sînt afectate de această tăietură și pe fața superioară și inferioară a acesteia ele rămîn la locul lor.

2. Fețele superioare și inferioare sînt rotite una față de alta de-a lungul unei axe cu un unghi oarecare.

3. Spațiul gol rămas este umplut cu molecule nedeformate (față de direcția inițială). Plusul de material este îndepărtat. Întreaga structură poate apoi să relaxeze viscos. Operația 2) nu poate fi făcută decît cu un unghi cu $n\pi$ (n numindu-se indice Frank) datorită simetriei cristalului lichid.

Indicele Frank este ales pozitiv în cazul îndepărtării de material și negativ pentru adăugarea de material.

Axa de-a lungul căreia se face rotirea marginilor tăieturii poate fi aleasă în orice poziție față de linia de disclinare.

Interesante sînt două situații :

(a) Situația în care axa este paralelă cu linia de disclinație. În acest caz, disclinația se numește axială și a fost studiat de Osseen (6), Frank (3), Dzidojinski (7).

(b) Situația în care axa este perpendiculară pe linia de disclinație. În acest caz, disclinația se numește perpendiculară și a fost studiat de Friedel și de Gennes (8).

Trebuie notat și faptul că în afara formelor liniare, disclinațiile pot avea și alte forme, bucle, spre exemplu, cu caracteristicile celor două tipuri susmenționate.

În cele ce urmează ne interesează disclinațiile axiale. Energia liberă este o funcțională. Ea are expresia :

$$F = \int_U b(\vec{n}k) dv \quad (29)$$

Problema minimalizării unei astfel de funcționale este o problemă Euler.

Vom rezolva problema liniilor de disclinare pentru filme nematice pentru a permite o eventuală comparare cu experiența. Pentru substanțele nematice la care lipsește și polaritatea și enantiomorfismul k_1 , k_2 și k_{12} sint nuli. Toți coeficienții elastici cu excepția lui k_{11} , k_{22} , k_{33} și k_{21} sint nuli.

Termenul k_{21} nu-și aduce nici o contribuție la integrală (de Gennes [9]).

În aceste condiții, ținind seama de (27) și (29), expresia energiei libere se reduce la

$$F = \frac{1}{2} \int [k_{11}(\Delta_2 \vec{n})^2 + k_{22}(\Delta_2 x \vec{n})^2] d_2 v \quad (30)$$

indicele „2” referindu-se la situația planară.

Acum, pentru comoditatea rezolvării problemei, se poate lua $k_{11} = k_{22}$.

Rezolvarea se simplifică în coordonate polare. Așa cum se vede în fig. 1, trecerea la coordonate polare face ca cele 2 componente ale directorului n să fie egale cu :

$$\begin{aligned} n_r &= \cos \Psi \\ n_z &= \sin \Psi \end{aligned} \quad (31)$$

În aceste coordonate, componentele operatorilor vectoriali se scriu :

$$\begin{aligned} \Delta_2 \vec{n} &= \frac{1}{r} \frac{dn_z}{d\chi} + \frac{n_r}{r} \\ \Delta_2 x \vec{n} &= -\frac{1}{r} \frac{dn_r}{d\chi} + \frac{n_z}{r} \end{aligned} \quad (32)$$

Dacă notăm :

$$\lambda = \frac{k_{11} - k_{22}}{k_{11} + k_{22}} \quad (33)$$

Fig. 1.

Atunci expresia funcționalei (30) se reduce la :

$$F = \frac{1}{2} \int [1 - \cos 2\Psi] \left[\frac{d\Psi}{d\chi} + 1 \right]^2 d\chi = \int \delta \left(\chi, \Psi, \frac{d\Psi}{d\chi} \right) d\chi \quad (34)$$

Problema minimului expresiei (34) este problema clasică a lui Euler, soluția ei fiind dată de ecuația :

$$\frac{\partial \delta}{\partial \Psi} - \frac{d}{d\chi} \left[\frac{\partial \delta}{\partial \Psi'} \right] = 0 \quad (35)$$

Curbele $\Psi(\chi)$ pe care se realizează minimul funcționalei (34) se numesc extremale. Realitatea lor fizică este confirmată de disclinați. Rezolvarea ecuației Euler pentru funcționala (34) este mult simplificată de faptul că densitatea δ nu depinde explicit de variabila χ . În aceste condiții, ecuația (35) se poate scrie :

$$(1 - \lambda \cos 2\Psi) \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \chi^2} - \lambda \left[\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \chi} \right)^2 - 1 \right] \sin 2\Psi = 0 \quad (36)$$

care conduce la :

$$\left[\frac{d\Psi}{d\chi} \right]^2 = \frac{ct - \lambda \cos 2\Psi}{1 - \lambda \cos 2\Psi} \quad (37)$$

Dacă notăm $\frac{1}{ct} = p^2$ soluția lui (37) se scrie :

$$\chi = p \int_0^\Psi \sqrt{\frac{1 - \lambda \cos 2x}{1 - p^2 \cos 2x}} dx + ct \quad (38)$$

Reconsiderind cazul constantelor elastice egale, se poate scrie :

$$\chi = p\Psi + ct \quad (39)$$

Din fig. 1 se vede că :

$$\varphi = \Psi + \chi \quad (40)$$

de aici

$$A = \frac{p+1}{p}$$

$$\varphi = A\chi + \varphi_0 \text{ cu} \quad (41)$$

$$\varphi_0 = \frac{ct}{p}$$

Deoarece avem relațiile :

$$\vec{n}(\chi + 2k\pi) = \vec{n} \text{ și} \quad (42)$$

$$\vec{n}[\chi + (2k+1)\pi] = -\vec{n} = \vec{n} \text{ rezultă că}$$

A nu poate fi decit un semiîntreg.

$$A = \frac{n}{2}; \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (43)$$

Numărul n se numește indice Frank și permite caracterizarea disclinațiilor.

Urmărind figura [1] se observă că :

$$\frac{d \ln r}{dz} = \operatorname{ctg} \Psi \quad (44)$$

Din relațiile 40, 41, 42, 43, 44 se obține

$$\ln r = \int \operatorname{ctg} \frac{\varphi(A-1) + \varphi_0}{A} \cdot \frac{d\varphi}{A} + ct \quad (45)$$

care se integrează imediat și dă :

$$r = \Gamma_0 \left| \sin \left[\frac{\varphi \left(\frac{n}{2} - 1 \right) + \varphi_0}{\frac{n}{2} - 1} \right] \right|^{\frac{1}{\frac{n}{2} - 1}} \quad (46)$$

Aceasta este ecuația în coordonate polare a disclinației. Putem introduce noțiunea de putere a disclinației (Nabaro [10]) și o vom nota cu litera S prin următoarele : fie un câmp vectorial V definit printr-o direcție V_0 și un contur închis Γ .

Vom numi putere de reorientare a câmpului vectorial față de directorul $\vec{V}_0$ sau față de conturul Γ al unei disclinații, expresia :

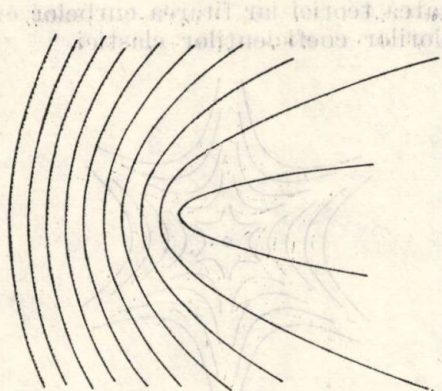
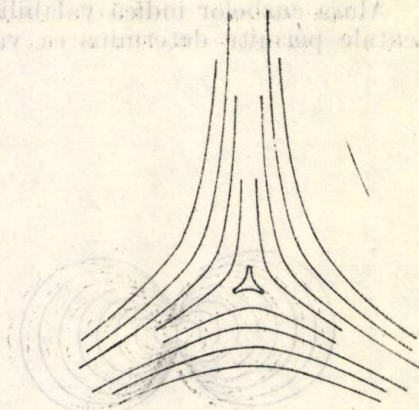
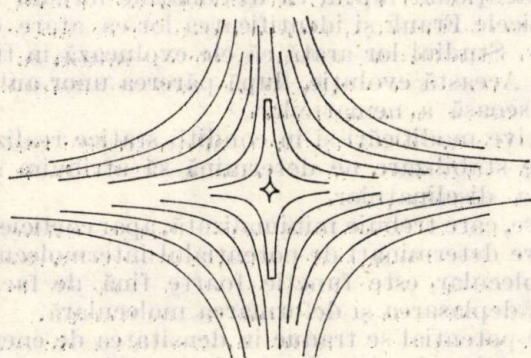
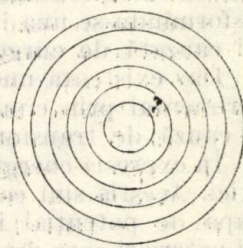
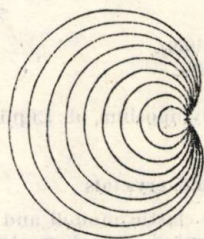
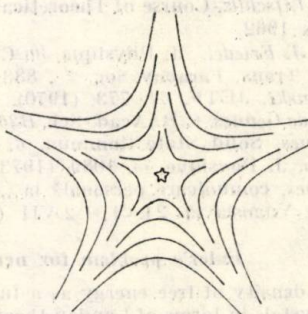
$$S = \frac{1}{2\pi} \oint_{\Gamma} d\Phi + 1 \quad (47)$$

Puterea disclinației este dată tocmai de semiindicele Frank.

Graficele (46) pentru diverși indici Frank și faze unghiulare au fost efectuate la calculatorul Hewlett-Packard 9810A prevăzut cu ploter. Programul de reprezentare nu reclamă dificultăți deosebite, calculatorul avînd subrutina „TO RECTANGULAR”.

Figurile 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9. au specificate indicele Frank și faza.

În legătură cu aceasta, de Gennes crede în posibilitatea verificării teoriei elastice a cristalelor lichide, comparînd curbele teoretice cu fazele obținute pe filme nematice la microscopul cu lumină polarizată [11].

Fig. 2. $n = 1$; $\varphi_0 = 0$ Fig. 3. $n = -1$; $\varphi_0 = 0$ Fig. 4. $n = -2$; $\varphi_0 = 0$ Fig. 5. $n = 2$; $\varphi_0 = 0$ Fig. 6. $n = 3$; $\varphi_0 = 0$ Fig. 7. $n = -3$; $\varphi_0 = 0$

Alura curbelor indică valabilitatea teoriei iar fitarea curbelor experimentale permite determinarea valorilor coeficienților elastici.

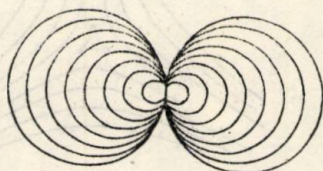


Fig. 8. $n = 4$; $\varphi_0 = 0$

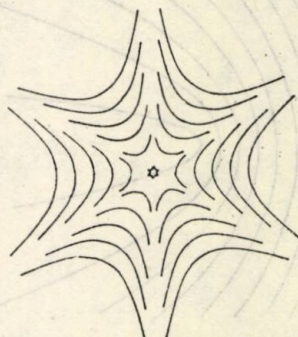


Fig. 9. $n = -4$; $\varphi_0 = 0$

§ 3. Evoluția disclinațiilor

În încheiere ar trebui menționat faptul că disclinațiile nu sînt stabile. Clasificarea lor după indicele Frank și identificarea lor ca atare este făcută în ideea stabilității lor. Studiul lor arată că ele evoluează în timp transformîndu-se una în alta. Această evoluție, după părerea unor autori, ar fi cauzată de curgerea viscoasă a nematicilor.

Dar existența unei relative modificări și în condiții statice realizate experimental prin cimpuri de stabilizare ne determină să atribuim și o altă cauză de transformare a disclinațiilor.

În expresia energiei libere, care trebuie minimalizată, apar coeficienții elastici. Aceștia sînt ca valoare determinați de potențialul intermolecular. Groapa de potențial intermolecular este funcție foarte fină de factori fizici exteriori care determină deplasarea și deformarea moleculară.

Deplasările în groapa de potențial se traduc în densitatea de energie liberă prin intermediul constantelor elastice. Aceste deformări se propagă în forma disclinațiilor.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Friedel, *Annales de Phys.* 18, 273, (1922).
2. S. Chandrasekhar, N. V. Madhudsudana, *Acta Cryst.* A127, 303 (1969).
3. F. C. Frank, *Disc. of the Faraday Soc.* 25, 19, (1958).
4. L. Landau, I. Lifschitz, *Course of Theoretical Physics V. F. Theory of Elasticity* Pergamon Press 1962.
5. M. Kleman et J. Friedel, *J. Physique* 30, C4, (1969).
6. C. W. Osseen, *Trans. Faraday Soc.* 2, 883, (1933).
7. I. E. Dzialojinski, *JETF*, 31, 773, (1970).
8. J. Friedel, P. de Gennes, *C.R. Acad. Sci. B268*, 257, (1969).
9. P. G. de Gennes, *Solid State Commun.* 6, 163, (1968).
10. F. R. Nabarro, *J. Physique* 33, 1089, (1973).
11. P. G. de Gennes, comunicare personală la „Second Symposium on Liquid Crystals” Portoroz-Yugoslavia 24.VI – 2.VII (1974).

Euler's problem for nematic liquid crystals

The density of free energy as a function of elastic moduli and curvature of liquid crystals in terms of Landau theory is presented. It is shown the disclination line is an extremal for Euler's problem of density of free energy as a functional. A short presentation for evolution of disclinations is made in the end.

C.Z.: 535.2/3:678.76

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A POLIMERILOR DE TIP VAMA, CU ALIZARINA S ȘI CALCON

ELENA JERCAN, LUMINIȚA VLĂDESCU, IOANA MATEI *

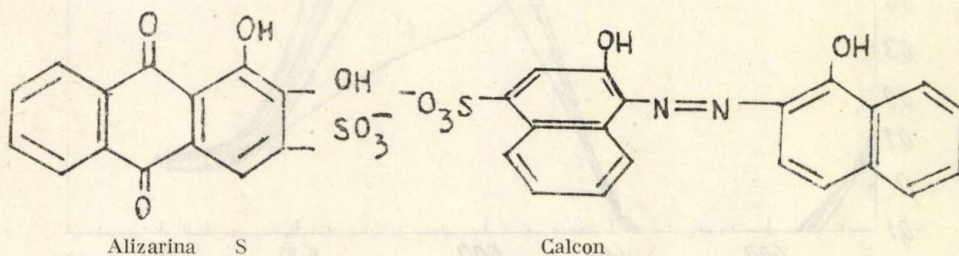
A fost studiată determinarea spectrofotometrică a sărurilor de sodiu ale copolimerilor vinilacetat — anhidridă maleică, în mediu apos; se propune o metodă de determinare cantitativă a acestora.

Activatorii de coagulare sînt larg folosiți în procesele de tratare a apelor industriale, permițînd îmbunătățirea substanțială a procesului de limpezire prin micșorarea concentrației diferitelor substanțe din acestea.

Dintre activatorii de coagulare folosiți în cadrul procesului de purificare a apelor de adaus de la cazanele cu abur, un loc important îl ocupă agenții macromoleculari de tip polielectrolitic.

Literatura de specialitate indică o serie de lucrări referitoare la analiza unor tipuri de polimeri, utilizînd diverse metode analitice [1—6]. Totuși, determinarea cantitativă a urmelor de activatori de coagulare reprezintă o problemă, datorită structurii lor complexe.

În prezenta lucrare, se propun două metode de determinare cantitativă a unor activatori de coagulare săruri de sodiu ale unor polielectroliti anionici vinilacetat — anhidridă maleică de tip VAMA, cu diferite mase moleculare (indici 5, 7, 8, 10, 32), bazate pe acțiunea acestora asupra soluțiilor colorate ale unor reactivi organici: Alizarina S și Calcon, care au următoarele formule:



Manuscris predat redacției la data de 18 decembrie 1978

* Conf. dr. chim.; Asistent chim.; Catedra de chimie analitică; chimistă I.C.D.

Partea experimentală.

Materiale și aparate.

- Soluții apoase 0,1% de activatori de coagulare VAMA de tip : 5, 7, 8, 10 și 32 (de fabricație românească).
- Soluție apoasă 0,1% de Alizarină S.
- Soluție apoasă 0,1% de Calcon.
- Spectrofotometre Carl Zeiss Jena : VSU-1, VSU-2 și SPEKORD UV-VIS.
- pH-metru MV-11S.

Rezultate și discuții

Toți polimerii de tip VAMA studiați, au reacționat în soluție apoasă cu reactivii propuși, conducând la produși colorați : roșu cu Alizarina S (reactivul fiind galben) și albastru cu Calcon (reactivul fiind violet).

În vederea stabilirii condițiilor optime de lucru, au fost trasate curbele de variație a absorbției optice în funcție de lungimea de undă (spectre $A = f(\lambda)$).

În acest scop, s-au preparat probe la balon cotate de 25 cm³ care conțineau : 1 cm³ soluție 0,1% de polimer VAMA, 2 cm³ soluție de reactiv organic 0,1% și apă distilată până la semn. Drept probă martor s-a folosit o soluție ce conținea 1 cm³ de reactiv în balon cotate de 25 cm³.

Din figura 1 se vede că Alizarina S prezintă un singur maxim de absorbție la $\lambda = 425$ nm, în timp ce absorbția optică a soluțiilor : VAMA — Alizarină S are maximum în regiunea 525—530 nm. Deoarece în acest inter-

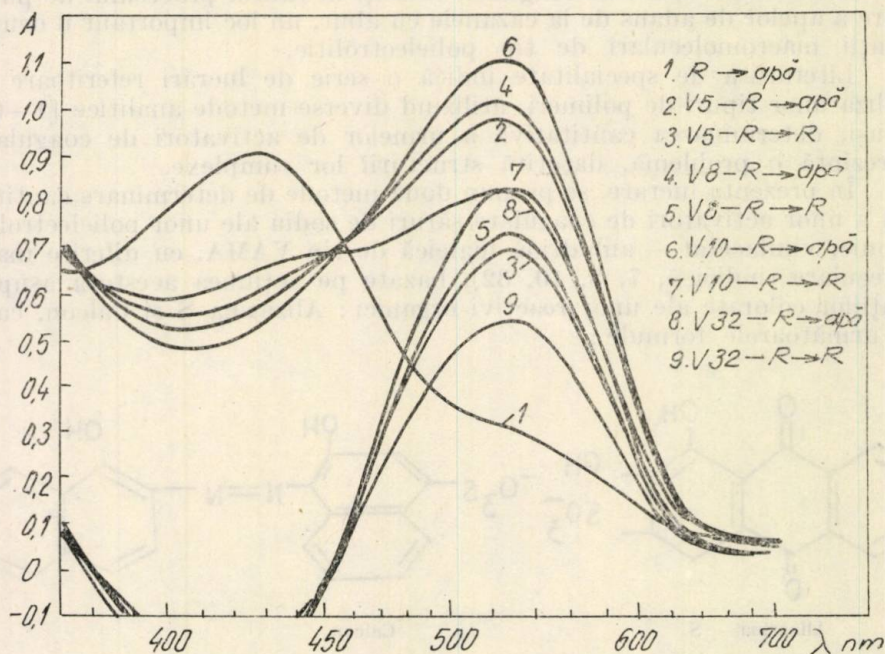


Fig. 1 Spectre de absorbție optică în sisteme copolimer VAMA—Alizarină S (R=reactiv).

val, absorbția optică a reactivului nu este nulă, iar pentru obținerea rezultatelor exacte e indicat să se lucreze în exces de reactiv, în cadrul metodei de determinare cantitativă a polimerilor, este necesar să se citească absorbția optică a probelor analizate, față de o probă martor care să conțină aceeași cantitate de reactiv. Curbele 3, 5, 7 și 9 din figura 1, au fost obținute în aceste condiții de lucru.

Deci, folosirea Alizarinei S permite determinarea spectrofotometrică a polimerilor de tip VAMA prin măsurarea absorbției optice a soluțiilor la $\lambda = 525-530$ nm, față de probă martor reactiv.

Spectrele de absorbție optică în cazul folosirii reactivului organic Calcon (fig. 2), arată că maximele de absorbție ale reactivului și ale compușilor față de probă martor apă distilată, în domeniul $\lambda = 540-560$ nm

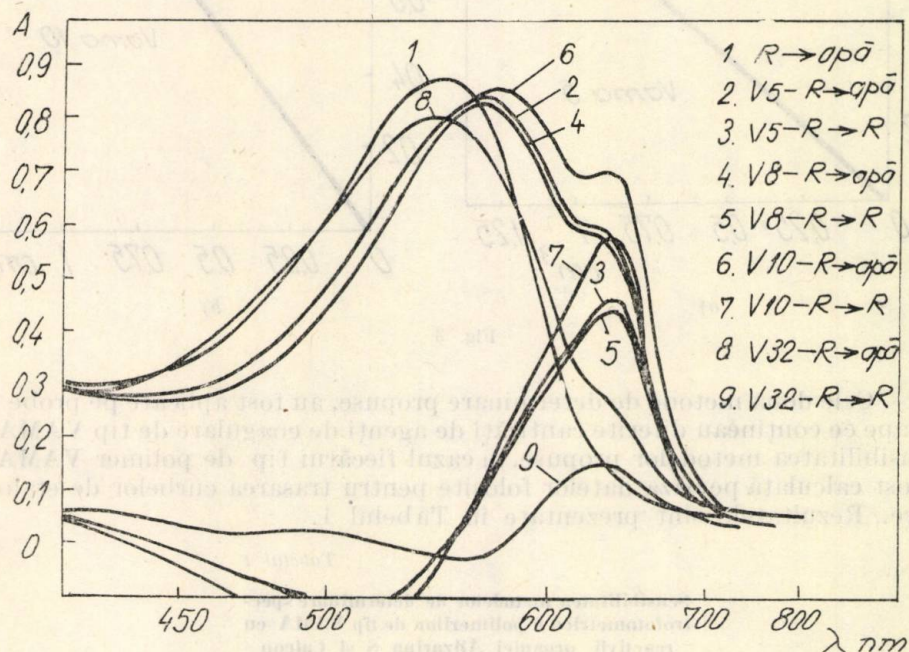


Fig. 2 Spectre de absorbție optică în sisteme copolimer VAMA-Calcon (R = reactiv).

sînt foarte apropiate, iar în cazul polimerului VAMA 32 — reactiv, ele coincid. Deoarece spectrele compușilor VAMA — reactiv mai prezintă un maxim la $\lambda = 625$ nm, lungime de undă la care absorbția reactivului este mică, există posibilitatea folosirii Calconului pentru determinarea spectrofotometrică a polimerilor de tip VAMA. Este însă necesar ca măsurătorile de absorbție optică să se facă față de probă martor care să conțină aceeași cantitate de reactiv ca și soluțiile de analizat.

În continuare, au fost trasate curbele de etalonare : absorbție optică ($\lambda = 525$) în funcție de cantitatea de polimer din probă. În acest scop, s-au preparat în cazul fiecărui polimer, probe în baloane cotate de 25 cm³, care au conținut volume variabile din soluțiile 0,1 % de polimer, un volum

constant de Alizarină S 0,1% și apă distilată pînă la semn. În felul acesta pH-ul este aproximativ 5,5. (fig. 3a).

În cazul folosirii Calconului, s-a lucrat la $\text{pH} = 5,5$, $\lambda = 625 \text{ nm}$, adăugînd în baloane de 25 cm^3 , alături de volume variabile din soluțiile 0,1% de polimer, $1,5 \text{ cm}^3$ soluție de reactiv 0,1%. (fig. 3b).

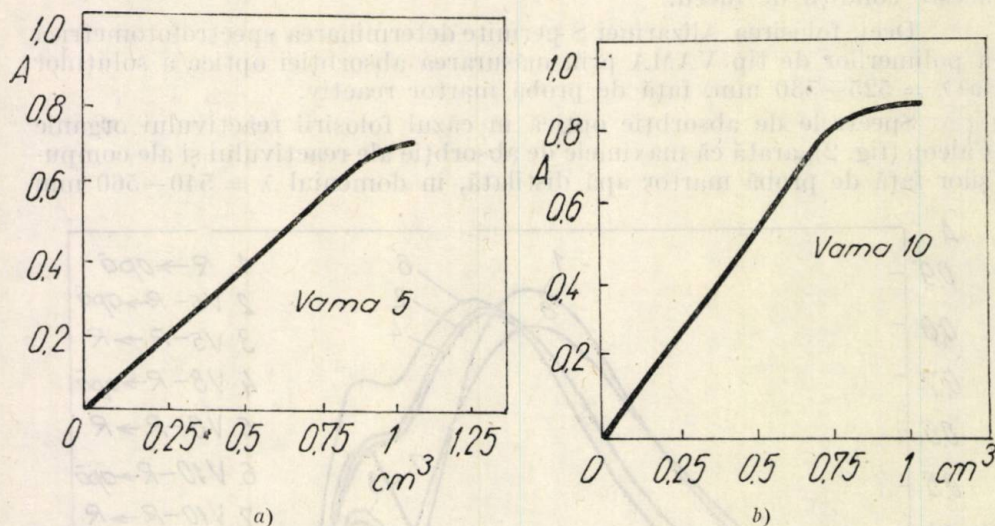


Fig. 3

Cele două metode de determinare propuse, au fost aplicate pe probe de ape ce conțineau diferite cantități de agenți de coagulare de tip VAMA. Sensibilitatea metodelor propuse, în cazul fiecărui tip de polimer VAMA, a fost calculată pe baza datelor folosite pentru trasarea curbelor de etalonare. Rezultatele sînt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1

Sensibilitatea metodelor de determinare spectrofotometrică a polimerilor de tip VAMA cu reactivii organici Alizarina S și Calcon

Denumirea polimerului	Sensibilitatea metodei Alizarina S Calcon (g/cm^3)	
Vama 5	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$
Vama 7	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Vama 8	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Vama 10	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Vama 32	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$

În concluzie, este posibilă determinarea spectrofotometrică a agenților de coagulare — polimeri de tip VAMA, folosind ca reactivi de culoare Alizarina S și Calconul. Metodele sînt rapide, precise și prezintă o bună sensibilitate.

BIBLIOGRAFIE

1. K. Bacon, „Newer methods of polymer characterisation”, John Willey, New-York, 1964.
2. E. M. Pettes, „Chemistry, physics and technology of high polymeric substances”, Vol. XIX „Chemical reactions of polymers”, John Willey, New-York, 1964.
3. J. Korşak, „Progrese în chimia polimerilor”, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1968.
4. V. Croitoru, D. Cruceru, N. Cernat, Buletinul ştiinţific al Institutului Politehnic „Gh. Gheorghiu-Dej”, Bucureşti, seria Chimie—Metalurgie, Tomul XL, 2, 1978, p. 13.
5. V. Croitoru, M. Iliescu, Buletinul ştiinţific al Institutului Politehnic „Gh. Gheorghiu-Dej”, seria Chimie—Metalurgie, Tomul XLI, 1, 1979, p. 15.
6. V. Croitoru, L. Vlădescu, Buletinul ştiinţific al Institutului Politehnic „Gh. Gheorghiu-Dej”, Bucureşti, seria Chimie—Metalurgie, Tomul XLI, 3, 1979, p. 25.

Spectrophotometric determination of the VAMA polymers with Alisarine S and Calcon.

The spectrophotometric determination of the sodium salts of the copolymers vinyl acetate — maleic anhidride in aqueous medium has been studied and quantitative method for their determination is proposed.

543
C.Z. 535.2/3:678.76

DETERMINAREA POTENȚIOMETRICĂ A IONULUI Ag^+ UTILIZÎND CA REACTIV TIOBENZAMIDĂ

S. MOLDOVEANU, CARMEN POP, FELICIA CORNEA, CORNELIA CERCASOV *

În prezenta lucrare se propune un procedeu rapid, bazat pe metoda potențiometrică, pentru determinarea Ag^+ . Acest procedeu utilizează ca reactiv tiobenzamida.

Metoda permite determinarea a minimum $100 \mu\text{g Ag}$ în 20 ml soluție în prezența a numeroși ioni, importanța procedurii constind în posibilitatea determinării Ag^+ în prezența $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ și CN^- .

Utilizarea tioamidelor ca reactivi analitici se datorește specificității și selectivității lor deosebite. Acești compuși sînt folosiți în chimia analitică ca agenți de precipitare, complexare sau de titrare, ținînd seama de posibilitatea ca în anumite condiții de lucru, tioamidele să pună în libertate hidrogen sulfurat cit și de proprietățile lor donoare, datorită cărora formează complecși cu diverși cationi.

Determinarea volumetrică a ionilor de Ag^+ se poate realiza utilizînd diverși agenți de titrare (1) dintre care unele tioamide ca tioacetamida (2), ditiooxamida (3), etc.

Dat fiind specificitatea mai scăzută a acestor reactivi, în prezenta lucrare a fost efectuat un studiu al reacției ionului de argint cu unele tioamide aromatice nesubstituie și substituie la atomul de azot. A fost cercetată sub acest aspect comportarea tiobenzamidei, tiobenzpiperidinei, tiobenzomorfolidei, feniltioacetamidei, feniltioacetopiperidinei și cinamtioamidei.

Dintre acestea numai tiobenzamida, feniltioacetamida și cinamtioamida dau precipitate în mediu acid cu ionii Ag^+ .

Utilizînd ca agent de titrare tiobenzamida, s-a constatat că aceasta este deosebit de adecvată pentru titrarea potențiometrică, metoda de lucru utilizînd acest reactiv fiind simplă și rezultatele fiind perfect reproductibile. Volumele pentru soluții echimolare la titrare sînt : 2 vol. Ag^+ la 1 vol. tiobenzamidă.

Modul de lucru

Pentru determinarea Ag^+ utilizînd ca reactiv tiobenzamida, prin titrare potențiometrică, s-a folosit un montaj potențiometric obișnuit, cu un electrod de Ag ca electrod sensibil și un electrod de calomel ca referință, aparatul de măsură folosit fiind pH-metrul MV 11 — S Clamman — Grahnert.

Manuscris predat redacției la data de 11 aprilie 1979.

* Șef lucrări dr. Catedra Chimie Analitică ; Studentă ; Prof. dr. ; Asist. dr. Catedra Chimie și Tehnologie Organică.

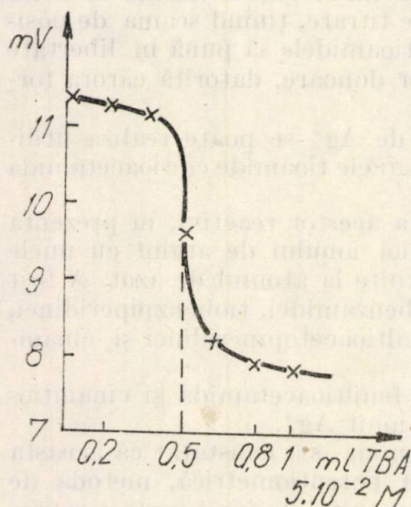
Soluția de tiobenzamidă s-a făcut în metanol, realizându-se soluții de concentrații $5 \cdot 10^{-2}$ M sau $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Tiobenzamida poate fi considerată substanță etalon, titrarea unei soluții standard de Ag^+ arătând că prin cântărirea directă a tiobenzamidei se pot prepara soluții standard.

pH-ul de lucru în titrare a fost găsit ca putînd fi cuprins între 3 și 13, dar este preferabil ca titrarea să se facă fie în mediu slab acid în prezență de tampon acid acetic-acetat de pH 4–6, fie în mediu bazic la pH 10–12.

Rezultate și discuții

Efectuînd titrarea potențiometrică a Ag^+ cu tiobenzamidă, s-a constatat că se pot determina în acest fel minimum 100 μg Ag^+ în 20 ml soluție (adică la o concentrație de 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$), lucrînd la un pH 4–6. În figura 1 se dă o curbă de titrare pentru o probă de 2 ml soluție Ag^+ $5 \cdot 10^{-3}$ M.



1. Titrarea potențiometrică a 1 ml AgNO_3 $5 \cdot 10^{-2}$ M cu tiobenzamidă (TBA)

în ajustarea pH-ului la 12 – 13 cu soluție NaOH (2N), restul determinării decurgînd identic.

Sensibilitatea metodei din soluții ce conțin pînă la 20% $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 5% KCN sau 0,5 M EDTA este numai în foarte mică măsură diminuată, determinările din soluții și concentrații de peste 30 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Ag^+ nefiînd afectate de prezența agentului complexant.

Raportul de combinare Ag : tiobenzamidă în mediu bazic rămîne de asemenea 2:1 ca și în mediul acid. Este însă probabil că în condiții de mediu bazic produsul reacției este Ag_2S ca urmare a hidrolizei tiobenzamidei.

Raportul volumelor soluțiilor echimolare de Ag^+ și tiobenzamidă este de 2 Ag :1 tiobenzamidă.

Reacția cu tiobenzamidă nu este dată de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

La cald Fe^{2+} și Bi^{3+} dau de asemenea precipitate.

Ionii cu Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Pd^{2+} interferă.

De asemenea în mediu acid interferează CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, EDTA.

În mediu bazic, la pH ≈ 12 , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, EDTA și NH_4OH nu împiedică însă determinarea și de aceea în prezența acestor agenți complexați se lucrează în mediu bazic.

Pentru determinarea în mediu bazic se lucrează în condiții analoge cu cele din mediu acid. Diferența constă

Pentru separarea Ag^+ de Pb^{2+} a fost pus la punct un procedeu comod utilizând schimbătorii de ioni.

Pentru aceasta o coloană de schimbător Dowex 1, forma NO_3^- , a fost trecută sub formă de zaharinat⁴, prin trecerea a 50 ml soluție 1% zaharinat de Na, cu o viteză de 1 ml/min/cm². După spălarea cu apă a coloanei, trecind prin coloană soluția conținând Ag^+ și Pb^{2+} , numai Ag^+ este reținut. Ag^+ se eluează apoi cu NH_4OH 0,5%. Adăugarea de acizi trebuie evitată, deoarece prin precipitarea zaharinei coloana se poate colmata.

Concluzii

Lucrarea prezintă o metodă nouă de determinare potențiometrică a Ag^+ , utilizând ca reactiv tiobenzamida. Metoda este deosebit de precisă și suficient de selectivă. Comparând calitatea acesteia cu cele ale altor metode cunoscute în literatură, se constată că metoda propusă prezintă o serie de avantaje, cum ar fi: simplitatea modului de lucru, selectivitatea deosebit de bună, sensibilitatea ridicată.

Importanța metodei constă în primul rînd în posibilitatea ca lucrînd în mediu de pH 12 să se poată determina Ag^+ chiar în mediu de EDTA, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, sau NH_4OH , sensibilitatea metodei în aceste condiții nefiind decît foarte puțin diminuată.

BIBLIOGRAFIE

1. Gr. Popa, Ș. Moldoveanu, „Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici”, Editura Tehnică, București, 1969.
2. B. G. Bush ș.a., Anal. Chem., 31, 1368 (1959).
3. L. Kalbus, G. Kalbus, Anal. Chim. Acta, 3, 335 (1967).
4. M. Ziegler, M. Geisler, Z. anal. Chem., 180, 415 (1961).

The Potentiometric Determination of Ag (I) Ions Using Thiobenzamide

In the present paper, a new procedure based on the potentiometric method for determination of Ag(I) using the thiobenzamide as a reagent, is proposed.

The method allows the detection of at least 100 μg Ag in 20 ml. solution, selectively, in the presence of different other ions, this being particularly important in the case of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ and CN^- .

C.Z. : 541.11
661.843 + 661.872.25

STUDIUL CINETIC NEIZOTERM AL UNOR REACȚII ÎN SISTEMUL $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SrCO}_3$

D. FĂTU, RALUCA WEISS *

S-a studiat cinetica descompunerii SrCO_3 în prezența Fe_2O_3 , utilizând în acest scop, metodele de analiză termogravimetrică și röntgenografică. Datele cinetice arată că viteza maximă a procesului de descompunere se înregistrează în cazul probelor caracterizate prin raportul molar $\text{SrCO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1/5,6$.

Introducere.

Reacția dintre carbonatul de stronțiu și oxidul de fier servește la prepararea feritelor de stronțiu, avînd formula generală $\text{SrO} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x \approx 5$). Această ferită stă la baza obținerii magnetilor anizotropi [1], [2].

Aparatură și substanțe utilizate.

Cinetica procesului de interacție a SrCO_3 și Fe_2O_3 a fost studiată încălzind amestecul de reacție pînă la temperatura de 1000°C .

Curbele de analiză termică au fost trasate cu ajutorul unui derivatograf MOM Budapesta tip Paulik, Paulik, Erdely, iar pentru obținerea diagramelor Debye-Scherrer s-a utilizat un difractometru Philips.

S-a folosit SrCO_3 Merck p.a. și Fe_2O_3 Bayer 1640. Acest oxid feric are următoarele caracteristici:

- Puriție 99,09%.
- Densitatea cuprinsă între $1,05-1,1 \text{ g/cm}^3$.
- Forma particulei este cubică, avînd dimensiunea cuprinsă între $0,15$ și $0,25 \mu$.
- Conține aproximativ 1% SiO_2 uniform repartizat, cît și urme de alte impurități.

Bioxidul de siliciu mărește inducția remanentă cît și cîmpul coercitiv, acționînd totodată ca inhibitor de creștere a granulelor.

Omogenizarea amestecului format din SrCO_3 și Fe_2O_3 s-a făcut în acetonă p.a. prin mojarare.

În figura 1, se prezintă derivatograma înregistrată la descompunerea SrCO_3 , pur, cu viteza de încălzire de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, în atmosferă statică de aer.

Din analiza curbei DTA (fig. 1) rezultă că SrCO_3 care la temperatura ambiantă este cristalizat în sistemul ortorombic, trece, la 925°C , într-o varietate hexagonală [3].

Adaosul de Fe_2O_3 (fig. 2, fig. 3) modifică apreciabil valoarea parametrilor cinetici ai reacției de descompunere a SrCO_3 . Pentru calculul acestor parametri [4, 5] s-a utilizat ecuația (1)

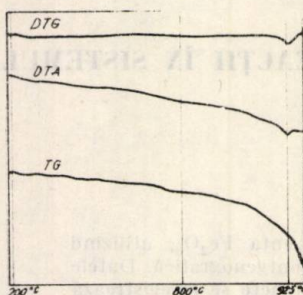


Fig. 1. Derivatograma corespunzătoare descompunerii SrCO_3 pur

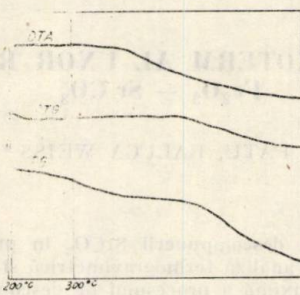


Fig. 2. Derivatograma înregistrată în decursul descompunerii probei având raportul molar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3 = 5,6/1$.

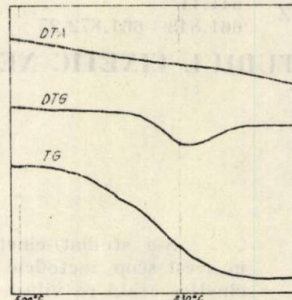


Fig. 3. Derivatogramă corespunzătoare descompunerii probei având raportul molar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3 = 6/1$.

$$\log \left[\frac{\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right]_{n=1} = \log \frac{AR}{E} \left(1 - \frac{2RT}{\beta E} \right) - \frac{E}{2,303R} \frac{1}{T} \quad (1)$$

unde: α = gradul de descompunere

T = temperatura absolută

A = factor preexponențial

E = energia de activare

n = ordinul de reacție

R = constanta universală a gazelor

β = viteza de încălzire

Rezultatele sînt indicate în tabelul 1, care prezintă variația parametrilor cinetici în funcție de raportul molar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$. Se indică de asemenea valorile vitezei de reacție la 800°C.

Tabelul nr. 1

Variația parametrilor cinetici în funcție de raportul molar

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$	Viteza de reacție (min^{-1})	Energia de activare (kcal/mol)	Constanta de viteză (min^{-1})	Factorul preexponențial (min^{-1})
0/1	0,00188	34,77	0,0020	$5,31 \cdot 10^3$
5,6/1	0,0522	12,2	0,1566	46,10
6/1	0,0489	28,51	0,1718	$10,47 \cdot 10^3$

În domeniul raporturilor molare 0/1—5,6/1 variația parametrilor cinetici este monotonă.

Se observă că viteza maximă înregistrată în reacția de descompunere a SrCO_3 corespunde raportului molar egal cu 5,6 /1.

La valori ale raportului molar mai mari de 5,6/1 se înregistrează o foarte ușoară scădere a vitezei de reacție.

Energia de activare scade, atingând valoarea minimă de 12,2 Kcal/mol pentru raportul molar de 5,6, ca apoi să crească o dată cu creșterea raportului molar. Aceeași variație o prezintă și factorul preexponențial. După punctul critic (corespunzător raportului molar de 5,6/1) numărul centrilor activi se mărește, ceea ce determină o creștere a factorului preexponențial. Prin creșterea rezistenței la difuzie, energia de activare aparentă crește ca și factorul preexponențial. Creșterea factorului preexponențial compensează parțial (în relația Arrhenius) creșterea energiei de activare.

Etapa inițială a procesului, în conformitate cu determinările röntgenografice, o constituie difuzia superficială, ce determină acoperirea granulelor de SrCO_3 cu particule de Fe_2O_3 . Iau naștere astfel germenii la nivelul cărora începe reacția de descompunere a SrCO_3 .

Dimensiunile medii „D” ale granulelor solide au fost calculate din semilărgimea „B” a maximelor de difracție, folosind relația (2) :

$$D = \frac{0,9 \lambda K_\alpha}{B \cos \theta} \quad (2)$$

în care : λK_α — lungimea de undă a radiației K a cuprului

θ — unghiul de difracție Bragg.

Rezultatele indicate în tabelul 2 arată că prin calcinare timp de două ore, la temperatura de 300°C, dimensiunile granulelor de oxid de fier scad, iar cele ale carbonatului de stronțiu se mențin practic constante. Acest fapt confirmă ipoteza referitoare la difuzia oxidului de fier pe suprafața granulelor de carbonat de stronțiu.

Tabelul nr. 2

Variația dimensiunilor granulelor de Fe_2O_3 și SrCO_3 în urma calcinării unei probe având raportul molar $\text{SrCO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1/5,6$. Se indică de asemenea poziția (2 θ) a maximului de difracție

Tratamentul termic al probei	Faza	2 θ	D(Å)
Necalcinată	Fe_2O_3	33°19'	1842
	SrCO_3	25°8'	965
Calcinate	Fe_2O_3	33°18'	1474
	SrCO_3	25°5'	980

De asemenea, adaosul de Fe_2O_3 determină și o variație a temperaturii de descompunere a SrCO_3 . În figura 4 se reprezintă grafic temperatura de început a reacției de descompunere a SrCO_3 în funcție de raportul molar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$.

Examinarea figurii 4 arată că temperatura de inițiere a procesului de descompunere a SrCO_3 are valoare minimă pentru raportul molar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$ de 5,6/1.

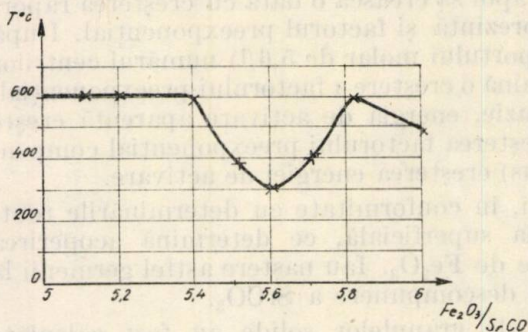


Fig. 4. Variația temperaturii de începere a descompunerii SrCO_3 în funcție de raportul molar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$

Rezultatele obținute se pot explica luind în considerare faptul că prin modificarea raportului molar al reactanților se acționează asupra numărului de contacte dintre granulele de Fe_2O_3 și SrCO_3 .

Recurgînd la un model similar celui propus de Komatsu [6] se poate admite că suprafața unuia dintre reactanți B (în cazul de față SrCO_3) nu este acoperită integral de reactantul difuzant A (Fe_2O_3).

Punctele de contact dintre particulele celor doi reactanți (fig. 5) constituie centrii inițiali în care începe descompunerea SrCO_3 .

Faptul că pentru raportul molar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3 = 5,6/1$ se înregistrează o valoare maximă a vitezei de reacție arată că în astfel de probe se realizează numărul optim de contacte.

Raportul între numărul de granule aparținînd celor doi reactanți se poate calcula cu ajutorul relației:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{r_B^3 \rho_B}{r_A^3 \rho_A} \cdot \frac{M_A}{m_B} \quad (3)$$

în care m , ρ , r reprezintă masa, densitatea, respectiv raza granulelor reactanților.

Pentru formularea relației precedente, granulele au fost asimilate cu sfere.

Utilizînd valorile $\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 5,15 \text{ g/cm}^3$ și $\rho_{\text{SrCO}_3} = 3,7 \text{ g/cm}^3$ (determinate prin metoda picnometrică) precum și dimensiunile date în tabelul 2, pentru proba avînd raportul molar 5,6/1 se obține rezultatul

$$\frac{n_A}{n_B} = 30,28 \quad (4)$$

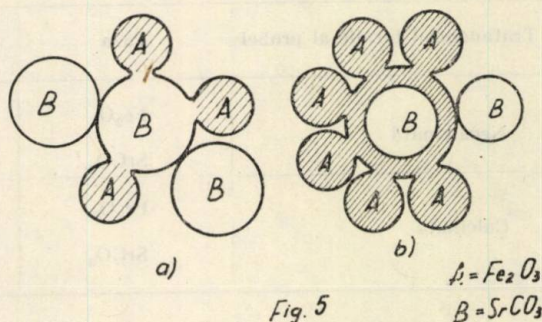


Fig. 5

Fig. 5. Modelul granulelor sferice în contact:

a) pentru valoarea raportului dintre numărul de granule $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/n_{\text{SrCO}_3} = 1$

b) pentru $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/n_{\text{SrCO}_3} = 3$

Din numărul total de contacte N de tipul B/B și A/B pe care le realizează o granulă a reactantului B cu celelalte granule din amestec, sînt favorabile, din punct de vedere al interacției reactanților, numai contactele A/B . Frecvența f_{AB} a contactelor de speța A/B se poate exprima raportînd numărul cazurilor N_{AB} la numărul total de cazuri N .

$$f_{AB} = \frac{N_{AB}}{N} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A/n_B}{1 + \frac{n_A}{n_B}} \quad (5)$$

Frecvența optimă a contactelor A/B se obține luînd în considerare valoarea $n_A/n_B = 30,28$.

Rezultă în acest caz că f_{AB} are valoarea :

$$f_{AB} = 0,97 \quad (6)$$

Cu alte cuvinte probabilitatea realizării contactelor A/B este apropiată de valoarea maximă.

Creșterea frecvenței peste această valoare în cazul probelor cu raportul molar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3 > 5,6/1$, conduce la o acoperire prin difuzie superficială, a granulelor de SrCO_3 cu un strat compact de Fe_2O_3 (vezi fig. 5.b). Un astfel de strat opune rezistență în procesul de difuzie și eliminare a bioxidului de carbon rezultat din descompunerea termică a carbonatului de stronțiu. Acest proces explică scăderea vitezei reacției și creșterea temperaturii de descompunere a probelor (tabelul 1, fig. 5) cu raportul molar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3 > 5,6/1$.

Micșorarea raportului molar sub $5,6/1$ conduce de asemenea la o scădere a vitezei de reacție și la o creștere a temperaturii inițiale, deoarece prin aceasta se micșorează numărul de contacte A/B care inițiază interacția.

Acoperirea prin difuzie superficială a granulelor de SrCO_3 cu Fe_2O_3 a fost evidențiată nu numai prin evaluarea dimensiunilor medii, ci și prin măsurarea intensității maximelor de difracție.

Pentru proba necalcinată raportul intensităților maximelor de difracție

$$\frac{I_{\text{SrCO}_3}}{I_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{necalcinat}}} = 0,38 \quad (7)$$

După calcinarea probei timp de două ore la temperatura de 300°C (temperatură inferioară celei de descompunere) se constată o scădere a acestei valori.

$$\frac{I_{\text{SrCO}_3}}{I_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{Calcinat la } 300^\circ\text{C}}} = 0,36 \quad (8)$$

ceea ce arată că radiația difractată de granulele de SrCO_3 este absorbită parțial de stratul subțire de Fe_2O_3 care le acoperă în decursul calcinării.

Concluzii

1) Descompunerea SrCO_3 este favorizată de prezența Fe_2O_3 . Viteza maximă a procesului de descompunere termică se înregistrează în cazul probelor caracterizate prin raportul molar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3 = 5,6/1$.

2) Pentru explicarea rezultatelor obținute s-a recurs la modelul sferelor în contact.

3) Datele röntgenografice arată că reacția de descompunere este precedată de difuzia Fe_2O_3 pe suprafața granulelor de SrCO_3 .

4) Rezultatele cinetice dovedesc că în scopul obținerii feritelor de stronțiu, este util să se folosească amestec $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$ în raportul molar 5,6/1.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Bârțan, V. Ioniță, „Magneți permanenți de mare energie din ferite de bariu”, Centrul de cercetări tehnice și fizice, Sectoarele de fizică, Iași, 1974, p. 96—100.
2. S. Cedighian, „Ferite”, Ed. Tehnică, 1966.
3. U. S. National Bureau of Standards, „Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties”, United States Government Printing Office — Washington, D.C. Circulaire n° 500—1952.
4. A. W. Coats, P. J. Redfern, *Nature*, 21, 68 (1964).
5. D. Fătu, *St. cerc. chim.*, 1', 849 (1971).
6. W. Komatsu, „Reactivity of Solids”, Proc. 5-th Int. Symp. Elsevier, Amsterdam, 1965, p. 182.

Étude cinétique nonisotherme de quelques réactions dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SrCO}_3$

On a étudié la cinétique de la décomposition du SrCO_3 en présence de Fe_2O_3 , en utilisant les méthodes thermogravimétriques et radiocristallographiques.

Les données cinétiques montrent que la vitesse maxima du processus de décomposition correspond aux échantillons ayant le rapport molaire $\text{SrCO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1/5,6$.

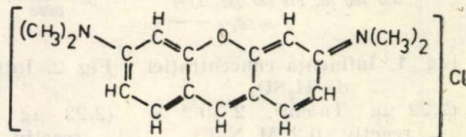
GR. POPA, D. CRUCERU, AURELIA TĂNASE*

C.Z.: 543: 546.883 + 547.731.6

Dificultăți mari se întâmpină și la determinarea tantalului în prezența niobiului sau la determinarea lui în prezența altor elemente existente în materialele de analizat. Cu toate acestea, s-au elaborat un număr însemnat de metode spectrofotometrice de determinare a tantalului cu reactivi organici: Arsenazo (3,4), piridilazorezorcina (5-8), metil-, fenilfloronă (9-12), quercetină (13, 14), metilviolet (15-17), cristal violet (18-20), albastrul victoria B(21), verde malachit (22,23), rodamine (24) și alții.

Coloranții organici bazici au o largă aplicabilitate la determinarea tantalului în prezența niobiului și a altor elemente. Utilizarea lor se bazează pe faptul că tantalul formează anioni complecși mai stabili cu ionul fluorhidric și care în prezența colorantului organic bazic se extrag ușor în solvenți organici sub formă de asociaate ionice. S-a determinat (18) că compusul care se extrage în solventul organic este de tipul $[\text{TaF}_6]\text{R}$ unde R este colorantul organic bazic.

Reactivul este ușor solubil în apă. A mai fost folosit, la determinarea indiului (25), staniului și a altor ioni metalici.



* Prof. dr.; As. dr. Catedra Chimie analitică; As. Inst. Pedag. Bacău.

Partea experimentală

Reactivi:

- soluție de tantal $1,46 \cdot 10^{-3}$ ioni -g Ta/l și $3,6 \cdot 10^{-3}$ ioni g Ta/l, cu titrul $T = 66,5 \mu\text{gTa}/\text{cm}^3$.
- soluție de Pironină G $1 \cdot 10^{-3}$ M în apă
- soluție de acid tartric 5%
- soluție de NaF 1 M
- soluție de acid sulfuric 8 M.

Ustensile și aparate: pipete, baloane cotate, pilnii de separare, spectrofotometrul VSU-2 și spectrofotometrul Spekol.

Procedee de lucru

Pentru obținerea soluției de tantal $1,46 \cdot 10^{-3}$ M, s-a dezagregat 0,0808 g Ta_2O_5 , calcinat la $800-850^\circ\text{C}$, cu 5 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Topitura s-a dizolvat și s-a adus la balon cotate de 250 cm^3 cu o soluție de acid tartric 5%. Din această soluție s-a obținut prin diluare tot cu acid tartric 5% o soluție $3,6 \cdot 10^{-4}$ M cu titrul de $66,5 \mu\text{gTa}/\text{cm}^3$.

Tehnica determinării constă în introducerea în pilnii de separare a soluțiilor de tantal (între $0,2-2 \text{ cm}^3$), de NaF, de reactiv și de acid sulfuric, se aduce la volumul de 15 cm^3 cu soluție de acid tartric 5%. Probele se agită puternic (circa 2 minute) cu 20 cm^3 solvent organic (benzen). Faza organică este trecută în baloane cotate de 25 cm^3 , după 10–15 minute de la agitare, spălindu-se interiorul pilniilor cu solvent pînă la aducerea baloanelor cotate la semn. Proba martor se realizează în mod asemănător însă fără adăugarea soluției de tantal.

Din studiul spectrelor de absorbție al fazelor organice s-a constatat că reactivul se extrage mult mai puțin decît compusul său cu tantalul iar maximele de absorbție sînt situate la aceeași lungime de undă adică la 515 nm .

Pentru găsirea condițiilor optime ale reacției s-a efectuat influența concentrației de acid sulfuric, de fluorură de sodiu și de reactiv. În figurile 1, 2 și 3 sînt reprezentate aceste efecte.

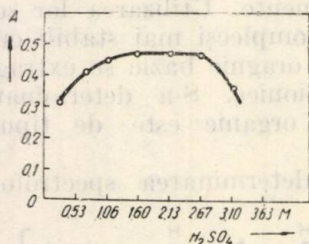


Fig. 1. Influența concentrației de H_2SO_4 ($2,22 \mu\text{g Ta}/\text{cm}^3$, $2 \cdot 10^{-4}$ M reactiv, $0,2 \text{ M NaF}$)

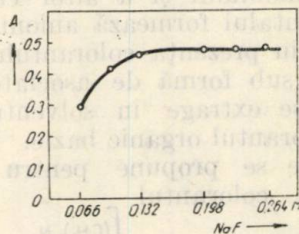


Fig. 2. Influența concentrației de NaF ($2,22 \mu\text{g Ta}/\text{cm}^3$, $2 \cdot 10^{-4}$ M reactiv, $2,13 \text{ M H}_2\text{SO}_4$)

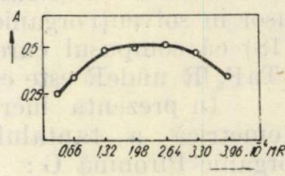


Fig. 3. Influența concentrației de reactiv ($2,22 \mu\text{g Ta}/\text{cm}^3$, $0,2 \text{ M NaF}$, $2,13 \text{ M H}_2\text{SO}_4$)

Se observă că extracția depinde de concentrația acestor reactivi și rămîne practic constantă în domeniul $1,4-2,6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, la concentrații mai mari de $0,132 \text{ M NaF}$ și în intervalul $1,33 \cdot 10^{-4}-3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ reactiv.

În condițiile optime găsite : 1,86 M H_2SO_4 , 0,2 M NaF și $2 \cdot 10^{-4}$ M Pironină G, legea Lambert-Beer este respectată, conform graficului din figura 4, în domeniul 0,33–4 $\mu\text{g Ta/cm}^3$.

Din determinarea raportului de combinare, prin metoda Job, rezultă (figura 5) că maximum de absorbție se află la un raport Ta : Pironină G = 1 : 1.

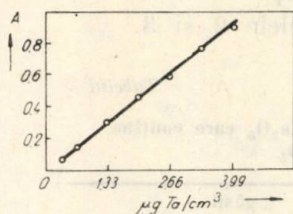


Fig. 4. Dependenta densității optice în funcție de concentrația tantalului

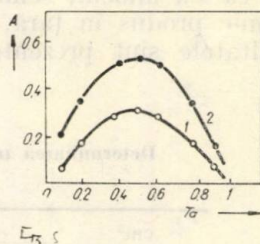


Fig. 5. Determinarea raportului de combinare

1. $[\text{TA}] = [\text{R}] = 1 \cdot 10^{-4}$
2. $[\text{Ta}] = [\text{R}] = 2,5 \cdot 10^{-4}$

Metoda propusă s-a verificat cu metodele care folosesc ca reactivi cristal violet și metil violet. Din tabelul 1 se constată că rezultatele sînt în bună concordanță.

Tabelul 1

Rezultatele comparative la determinarea tantalului cu Pironină G

Tantal luat în analiză μg	Tantal găsit μg		
	Pironină G	Cristal violet	Metilviolet
16,62	16,52	16,59	16,46
	16,51	16,38	16,39
33,25	33,30	33,21	33,40
	33,42	33,35	33,31
66,50	66,38	66,40	66,39
	66,41	66,53	66,45
133,0	133,10	133,22	133,03
	133,16	132,96	133,14

Studiul interferenței ionilor a arătat că niobiul nu deranjează determinarea tantalului pînă la un raport Ta:Nb = 1:55; Ionii de Sb(V), In(III), Ga(III) și Fe(III) interferă determinarea tantalului iar ionii de Ti(IV) și Zr(IV) numai la concentrații mai mari.

Efectuarea extracției compusului de tantal cu pironină G în alți agenți de extracție — ciclohexanonă, amestec de ciclohexanonă-benzen etc. — nu a dat rezultate satisfăcătoare deoarece se extrage reactiv mult în faza organică.

Metoda propusă s-a aplicat pentru determinarea tantalului din Ta_2O_5 cu un conținut mic de Nb_2O_5 și din aliaje de titan care conțin zirconiu și niobiu.

Deoarece aliajul conține o cantitate mare de titan și zirconiu iar conținutul de tantal și niobiu este sub 5—6%, determinarea tantalului s-a făcut după separarea acestora pe un anionit conform metodei (26), cu deosebirea că s-a înlocuit schimbătorul de ioni Dowex-1X8 cu un schimbător anionic produs în țară, Vionit AT-1.

Rezultatele sînt prezentate în tabelele 2 și 3.

Tabelul 2

**Determinarea tantalului din Ta_2O_5 care conține
1 — 2% Nb_2O_5**

cm ³ soluție Ta	Ta ₂ O ₅ % găsit		
	Pironină G	Cristal Violet	Metilviolet
0,3	98,32	98,35	98,41
	98,30	98,36	98,37
0,5	98,40	98,35	98,28
	98,32	98,35	98,35

Tabelul 3

Determinarea tantalului în aliaje de titan

cm ³ soluție	Ta % găsit		
	Pironină G	Cristal violet	Metilviolet
0,25	2,15	2,31	2,28
0,50	2,09	2,34	2,35
1,0	2,17	2,29	2,31
1,0	2,20	2,29	2,31

Concluzii

În urma studiului efectuat se constată că tantalul reacționează cu Pironina G, în mediul de H_2SO_4 , NaF și acid tartric, formînd un compus de asociere extractibil în benzen. Niobiul în aceste condiții nu deranjează pînă la raportul $Ta:Nb = 1:55$. Raportul de combinare Ta : Pironină G este de 1 : 1. Maximul de absorbție se află la 515 nm iar sensibilitatea metodei de $0,33 \mu g Ta/cm^3$. Metoda s-a aplicat la determinarea tantalului din diferite produse.

BIBLIOGRAFIE

1. Gibalo, I. M., Analiticeskaia himia niobia i tantala, Isdatelistvo Nauka, Moskova 1967.
2. Kolthoff, I. M., Treatise on Analytical Chemistry, Partea a II-a vol. 6.
3. Nikitin, E. I., Zh. Anal. Khim. 13, 1958, p. 72
4. Nikitin, E. I., Zavod. Lab. 27, 1961, p. 663

5. Alimarin, I. P., Hani Si-i, Anal. Khim. 18, 1963, p. 182
6. Elinson, S. V., Pobedina, L.I., Zh. Anal. Khim. 18, 1963, p. 189
7. Belcher, R., West, T. S., Talanta 9, 1962, p. 943
8. Elinson, S. V., Rezov, A.T., Zh. Anal. Khim. 19, 1964, p. 1078
9. Nazarenko, V. A., Sustov, M. B., Zavod. Lab. 23, 1957, p. 330 ; 1283
10. Luke, C. L. Anal. Chem. 31, 1959, p. 904
11. Bingham, C. D., Johnson, B. G., Maseda, M., Anal. Chem. 41, 1969, p. 1144
12. Sentse Paschoal, Sant Agostino Lilia, Anal. Chim. Acta 22, 1960, p. 296
13. Popa, Gr., Negoiu, D., Baiulescu, G., Z. anal. Chem. 165, 1959, p. 16
14. Nazarenko, V. A., Antonovici, V. P., Ukr. Khim. Zh. 34, 1968, p. 291
15. Lauer, R. S., Poluektov, N. S., Zavod. Lab. 25, 1959, p. 903
16. Dobkina, B. M., Zubnin, K. B., Maliutin, T. M., Zb. Anal. Khim. 22, 1967, p. 1510
17. Poluektov, N. S., Kononenko, L.I., Lauer, R. S., Zh. Anal. Khim. 13, 1958, p. 396
18. Alimarin, I. P., Makarov, S. V., Zh. Anal. Khim. 19, 1964, p. 90
19. Alimarin, I. P., Makarov, S. V., Zh. Anal. Khim. 19, 1964, p. 847
20. Makarov, S. V., Alimarin, I.P., Zh. Anal. Khim. 19, 1964, p. 564
21. Kirkbright, G. F., Mayhew, M.D., West, T.S., Anal. Chem. 40, 1968, p. 2210
22. Yachiyo Kakita, Hidehiro Goto, Anal. Chem. 34, 1962, p. 618
23. Grossman Olga, Z. anal. Chem. 245, 1969, p. 135
24. Pavlov, N.N., Blum, I.A., Zavod. Lab. 28, 1962, p. 1305
25. Pătroescu, C., Revista de Chimie 26, 1970, p. 6
26. Bandi, W.R., Buyok, E.G., Lewis, L.L., Melnick, L.M., Anal. Chem. 33, 1961, p. 1275

La détermination du tantale avec Pyronine G

On étudie la réaction du Ta(V) avec la Pyronine G en milieu d'acide sulfurique et en présence de la fluorure de sodium et d'acide tartrique. Le composé formé est extrait en benzène. Le maximum d'absorption se trouve à 515 nm et la loi Lambert-Beer on respecte entre les limites 0,33—4 $\mu\text{g Ta/cm}^3$. Le rapport de la combinaison Ta : Pyronine G est 1:1. La méthode a été appliquée pour la détermination du tantale dans les alliages de titane qui contiennent le niobium et le zirconium.

CZ. : 661.87.546.716

OBȚINEREA AZOTATULUI DE MANGAN HEXAHIDRAT DE CALITATE REACTIV ȘI DE UZ ELECTRONIC.

AGNETA BÂTCĂ, D. TURTOI, S. M. AXINTE, MELANIA GUȚUL,
MAGDALENA DINCULESCU, STELA OANCEA, I. GEORGESCU *

S-a studiat obținerea azotatului de mangan hexahidrat de calitate p.a., c.p. și de uz electronic, folosind ca materie primă feromanganul (cu 74 % Mn), carbonatul de mangan pur, acetatul de mangan p.a. și soluție 50 % azotat de mangan pur. S-au elaborat trei variante de proces tehnologic studiindu-se fazele comune și cele specifice fiecărei tehnologii. Prin îmbinarea în mod corespunzător și repetarea fazelor se pot întocmi alte scheme de proces, conform cărora se poate obține azotatul de mangan de puritate dorită, folosind oricare din materiile prime studiate.

Sărurile de mangan pure și de puritate avansată, între care și azotatul de mangan își găsesc utilizări largi în industriile chimică, electro-nică, electrotehnică, constructoare de mașini, etc.

Principalul domeniu de utilizare al azotatului de mangan hexahidrat este obținerea feritelor /1, 2/.

Ca materii prime pentru obținerea azotatului de mangan de calitate reactiv pot servi unele produse tehnice ca hidroxidul și dioxidul de mangan, feromanganul, ș.a., care sînt relativ ieftine, însă procesul tehnologic de obținere a sărurilor de mangan pure și de puritate avansată este mai complicat, datorită fazelor de purificare suplimentară /1—3/. O cale mai simplă pentru obținerea acestor sortimente o constituie utilizarea carbonatului sau acetatului de mangan de calitate reactiv, ceea ce presupune existența unei industrii producătoare de săruri de mangan de calitate corespunzătoare, în cantitate suficient de mare și la prețuri convenabile.

Folosirea carbonatului de mangan ca materie primă sau ca produs intermediar la obținerea azotatului de mangan se impune în special cînd celelalte materii prime au un conținut mare de ion sulfat, acesta neputîndu-se separa prin cristalizare, deoarece azotatul și sulfatul de mangan sînt izomorfe /2/.

Purificarea soluțiilor de azotat de mangan de impuritățile fier și aluminiu se face prin coprecipitarea externă cu carbonat sau hidroxid de mangan /2/, iar îndepărtarea cuprului, nichelului, plumbului și altor impurități se face prin coprecipitare externă cu sulfură de mangan.

Azotatul de mangan formează cu apa o serie de cristalo-hidrați dintre care hexahidratul este stabil între -36 și $+28,5^{\circ}\text{C}$. Din diagrama sistemului ternar $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ /4/, rezultă că pentru obținerea hexahidratului, soluția supusă cristalizării trebuie să conțină: 53,33 % $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 6,66 % HNO_3 și 40,00 % H_2O , a cărei densitate este de

Manuscris predat redacției la data de 27 decembrie 1978

* Conf. dr. ing. : Șef lucrări ing. ; ing ; Asist. dr. chim. ; Asist. dr. chim. ; Asist. chim. Catedra de Chimie și Tehnologie Anorganică ; Cercet. pr. I.C.C.F.

1,75 g/cm³. Cristalele sînt aciculare (monoclinice) în formă α și romboedrice în forma β , de culoare alb-roz delievscence, care se topesc la 28,5°C. Se păstrează pe oleum [5]. Viscositatea soluției concentrate de azotat de mangan este de 23,30 cP [5], de aceea azotatul de mangan nu are punct de congelare.

Metodele de obținere ale azotatului de mangan indicate de literatură [1—4, 6—9] se pot clasifica în două mari categorii:

— Procedee pe cale umedă, prin care azotatul de mangan hexahidratat cristalizează din soluții apoase care conțin un raport corespunzător al componentilor: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, HNO_3 și H_2O , obținute prin tratarea materiilor prime cu acid azotic;

— Procedee pe cale uscată care constau în obținerea azotatului de mangan în topitură conform reacției: $\text{MnO}_2 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{165-200^\circ\text{C}} \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ și hidratarea azotatului format. Acesta prezintă dezavantajul pericolului de explozie, necesită temperaturi relativ înalte și utilaje speciale.

Procedee pe cale umedă este mai ușor de realizat din punct de vedere tehnologic și permite obținerea unor produse finite de calitate reactiv.

Rezultate experimentale

Pentru stabilirea materiilor prime convenabile și chimismului procesului de sinteză a azotatului de mangan hexahidrat (AMH) de diferite grade de puritate s-a lucrat cu feromangan (cca. 74% Mn), carbonat de mangan pur, acetat tetrahidrat p.a. și soluție de 50% azotat de mangan pur.

Pe baza studiului pe fazele procesului s-au propus trei variante de schemă tehnologică pentru obținerea AMH de calitate reactiv și de „uz electronic” (e.g.) (v. fig. 1).

Pentru satisfacerea unor cerințe speciale de puritate se pot modifica în mod corespunzător schemele tehnologice propuse prin introducerea sau repetarea unor faze de purificare. S-au studiat și stabilit condițiile optime pentru fiecare fază a procesului. Utilizarea soluției de azotat de mangan 50% exclude faza de solubilizare și de purificare grosieră.

1. *Solubilizarea.* Pentru solubilizarea feromanganului, a carbonatului de mangan și acetatului de mangan se propune adăugarea sub agitare continuă, în cantități mici, a feromanganului cu granulație mai mică de 1 mm sau a carbonatului și acetatului de Mn, într-o cantitate măsurată de acid azotic de concentrație convenabilă. Fiecare porție se adaugă după solubilizarea completă a porției precedente adică după încetarea efervescenței. Reacția a fost bine condusă dacă în final masa de reacție are pH = 1,5 — 2.

S-a stabilit concentrația optimă de 32% a acidului azotic experimentîndu-se solubilizarea în acid azotic de concentrație 20—80%. S-a constatat că acidul de 40—80% HNO_3 , nu pune la dispoziție apa necesară cristalizării hexahidratului și în același timp solubilizarea produce un efect exoterm (și spumare) foarte puternic. Soluțiile de acid azotic cu o concentrație mai mică de 25% reacționează lent cu feromanganul și pun în libertate hidrogen, care poate provoca explozii; soluțiile rezultate sînt prea diluate și necesită evaporare îndelungată. Concentrația optimă este cea

cuprinsă între 30—40%. S-a ales concentrația de 32% HNO_3 , care asigură apa necesară procesului de cristalizare, nu produce un efect exoterm excesiv de mare și nici formare de hidrogen, soluțiile obținute pot fi relativ ușor purificate și concentrate.

2. *Purificarea* soluției comportă mai multe etape. Îndepărtarea fierului și a cationilor care coprecipită cu acesta se face cu carbonat de mangan. Pentru aceasta într-o cotă parte de soluție, care se calculează în funcție de conținutul de mangan și fier, se adaugă carbonat de acid de amoniu, până la $\text{pH} = 6,8-7,2$, când coprecipită integral manganul și ceilalți cationi sub formă de carbonat sau carbonat bazic. După filtrare și spălare, precipitatul se folosește drept coprecipitat intern pentru precipitarea ca hidroxid a fierului existent în restul de soluție. Odată cu hidroxidul feric coprecipită și alți cationi de metale grele sub formă de hidroxizi sau carbonați bazici.

În cazul în care soluția conține o cantitate mai mare de ion sulfat, manganul din soluția purificată se trece integral sub formă de carbonat și se continuă procesul după varianta II-a.

Purificarea fină are ca scop îndepărtarea urmelor de fier și a cationilor de metale grele, cu ajutorul coprecipitantului intern, sulfură de mangan, cu care impuritățile coprecipită ca sulfuri.

În final se face o purificare cu cărbune activ (CF 1), obținându-se o soluție purificată, limpede.

3. *Concentrarea* soluției limpezi are ca scop atingerea proporției necesare între componenți, astfel încît prin răcire să cristalizeze în masă, AMH. Se evaporă soluția pe baie de apă sau nisip, la 60—70°C, până la densitatea de 1,75 g/cm³. Procesul de evaporare necesită respectarea riguroasă a celor doi parametri: temperatura (max. 70°C) și concentrația finală a soluției. Temperatura de evaporare se cere riguros controlată, întrucît prin depășirea limitei superioare există pericolul oxidării manganului la Mn(IV), care în continuare joacă un rol de catalizator al procesului de oxidare a manganului de la Mn(II) la Mn(IV). Ca măsură de prevedere se poate adăuga în masa soluției supuse evaporării o cantitate mică de hidroxilamină, hidrazină sau acid ascorbic, care împiedică oxidarea.

4. *Cristalizarea* azotatului de mangan hexahidrat se realizează prin răcirea soluției adusă la $\rho = 1,75 \text{ g/cm}^3$ până la 5—10°C, când soluția cu aspect siropos cristalizează în masă. Se poate folosi și metoda însămințării cu cristale de AMH.

5. *Uscarea și ambalarea*, trebuie să țină cont de faptul că AMH este delicvescent și higroscopic. Produsul se usucă pe oleum sau pentoxid de fosfor, iar ambalarea se face în vase închise ermetic. Pentru produsul de uz electronic se impune vidarea vasului sau ambalarea în prezență de agent dessicant.

6. Prin aplicarea schemelor elaborate s-au obținut produse de puritate pur, p.a., c.p. și e.g., corespunzătoare sortimentelor menționate în cataloagele firmelor Merck /10/, Riedel de Haën /11/, Carlo Erba /12/, Fluka /13/, precum și celor corespunzătoare GOST /14/ și Chemapol /15/.

7. Pentru *controlul calității* materiilor prime și a produsului finit, precum și pentru controlul procesului tehnologic pe faze s-au adoptat metode moderne de analiză chimică și instrumentală.

Conținutul de impurități cationice și anume Pb(II); Cu(II); Ni(II); Fe(II); Fe(III); Ca(II); Mg(II) a fost determinat prin spectrofotometrie de absorbție atomică în flacără, prin metoda probelor etalon, folosind un spectrofotometru SP 90, seria A, Pye-Unicam, cu amestec carburant-comburant de acetilură-aer.

Determinarea manganului, componenta majoră a probelor, s-a făcut atât gravimetric, ca pirofosfat, cât și voltmetric prin titrarea complexonometrică, în prezență de negru eriocrom T ca indicator.

Ionii clorură și sulfat s-au determinat turbidimetric.

În tabelul 1 sînt cuprinse rezultatele determinărilor făcute pe probele de AMH sintetizate pe baza schemelor elaborate în final. Fiecare rezultat reprezintă media a două determinări analitice paralele efectuate asupra a cîte trei probe sintetizate după schemele elaborate.

Tabelul 1

Componentul	Concentrația AMH p.a.	(%) AMH c.g.	Limitele indicate de literatură pentru :		
			pur	p.a.	c.g.
Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O min.	98,5	99,00	98	98,5	99
Clorură (Cl ⁻) max.	0,001	0,00050	5·10 ⁻³	...	1·10 ⁻³
Sulfat (SO ₄ ²⁻)(SO ₃ ²⁻) max.	0,005	0,00510	2·10 ⁻²	...	5·10 ⁻³
Plumb (Pb ²⁺) max.	0,002	0,00024	5·10 ⁻³	...	1·10 ⁻³
Cupru (Cu ²⁺) max.	0,0005	0,00005	5·10 ⁻³	...	5·10 ⁻⁴
Fer (Fe ²⁺) max.	0,0005	0,00011	2·10 ⁻³	...	5·10 ⁻⁴
Cobalt (Co ²⁺) max.	0,0006	0,00021	—	—	—
Nichel (Ni ²⁺) max.	0,0006	—	5·10 ⁻³	...	5·10 ⁻⁴
Zinc (Zn ²⁺) max.	0,0005	0,00050	2·10 ⁻³	...	5·10 ⁻⁴
Calciu (Ca ²⁺) max.	0,002	0,00050	2·10 ⁻³	...	5·10 ⁻⁴
Magneziu (Mg ²⁺) max.	—	0,00048	5·10 ⁻³	...	1·10 ⁻³
Sodiu (Na ⁺) max.	0,005	0,00420	—	—	—
Potasiu (K ⁺) max.	0,005	0,00510	—	—	—
Amoniu (NH ₄ ⁺) max.	—	0,00900	—	—	—
Insolubile în apă max.	0,005	0,001	5·10 ⁻³	...	1·10 ⁻³

Se vede că probele sintetizate corespund din punct de vedere al purității sortimentelor de AMH catalogate.

8. Pentru obținerea produsului liber de Mn(IV), trebuie să se evite procesele de oxidare și în același timp prezența Mn(IV) în stare coloidală, care accelerează procesul de oxidare a Mn(II) la Mn(IV).

S-a observat că cele mai pure produse, care-și păstrează nealterată culoarea roz-pal, adică nu conțin compuși ai Mn(IV), sînt cele obținute din acetatul de mangan, anionul acetat avînd rol de complexare a Mn(II), împiedicînd astfel oxidarea acestuia la Mn(IV) în procesul de sinteză a AMH.

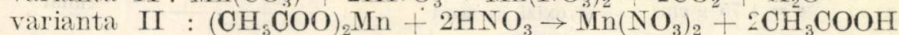
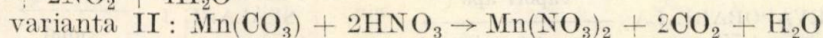
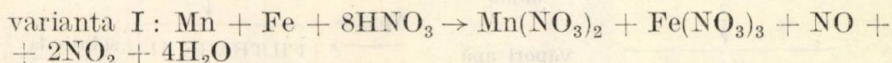
Se recomandă ca în cazul obținerii AMH de grade de puritate avansate, direct din feromangan, manganul să fie trecut în prealabil sub formă de acetat (v. schema II, fig. 1).

Pentru obținerea produsului liber de anionii SO₄²⁻, Cl⁻, S²⁻, etc. manganul din soluția purificată se trece sub formă de carbonat și se procedează conform variantei II (v. fig. 1).

Obținerea AMH la un grad avansat de puritate, direct din feromangan, fără a trece manganul sub formă de carbonat sau acetat, prezintă pericolul prezenței unor microimpurități coloidale, care sînt greu de reținut prin filtrare, și ajung în produsul finit, impurificîndu-l. În același timp, unele impurități au acțiune catalitică asupra procesului de oxidare a Mn(II) la Mn(IV).

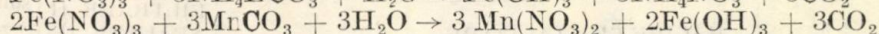
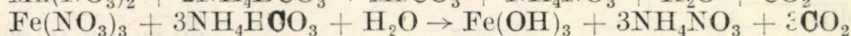
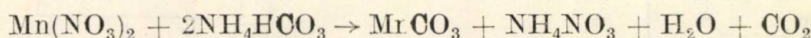
9. Chimismul procesului de obținere a AMH se poate reprezenta prin următoarele ecuații:

— sinteza azotatului de mangan:

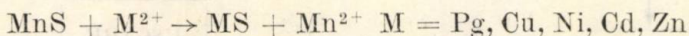


— purificarea soluției de azotat de mangan:

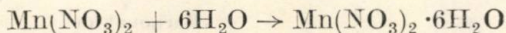
— cu carbonat:



— cu sulfură:



— cristalizarea azotatului de mangan:



10. Din proces apar deșeuri sub formă de șlamuri, soluții și gaze. Recuperarea acestora devine rentabilă numai în cazul unor producții mari. Vaporii care au acțiune poluantă (vaporii nitroși, acidul acetic) trebuie captați și valorificați.

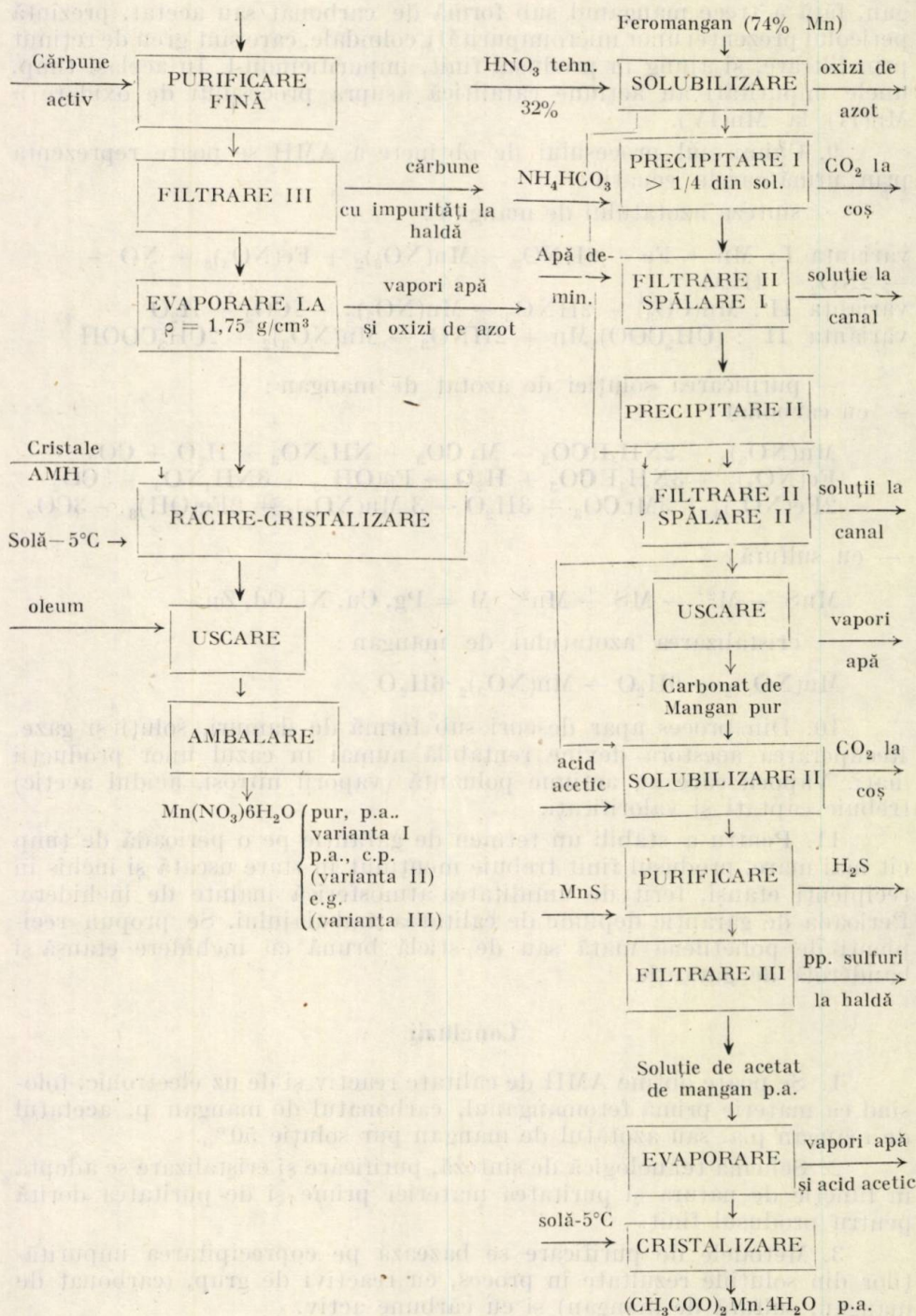
11. Pentru a stabili un termen de garanție pe o perioadă de timp cit mai mare, produsul finit trebuie menținut în stare uscată și închis în recipienti etanși, ferit de umiditatea atmosferică înainte de închidere. Perioada de garanție depinde de calitatea ambalajului. Se propun recipienti de polietilenă mată sau de sticlă brună cu închidere etanșă și banderolă de garanție.

Concluzii

1. Se poate obține AMH de calitate reactiv și de uz electronic, folosind ca materie primă feromanganul, carbonatul de mangan p. acetatul de mangan p.a. sau azotatul de mangan pur soluție 50%.

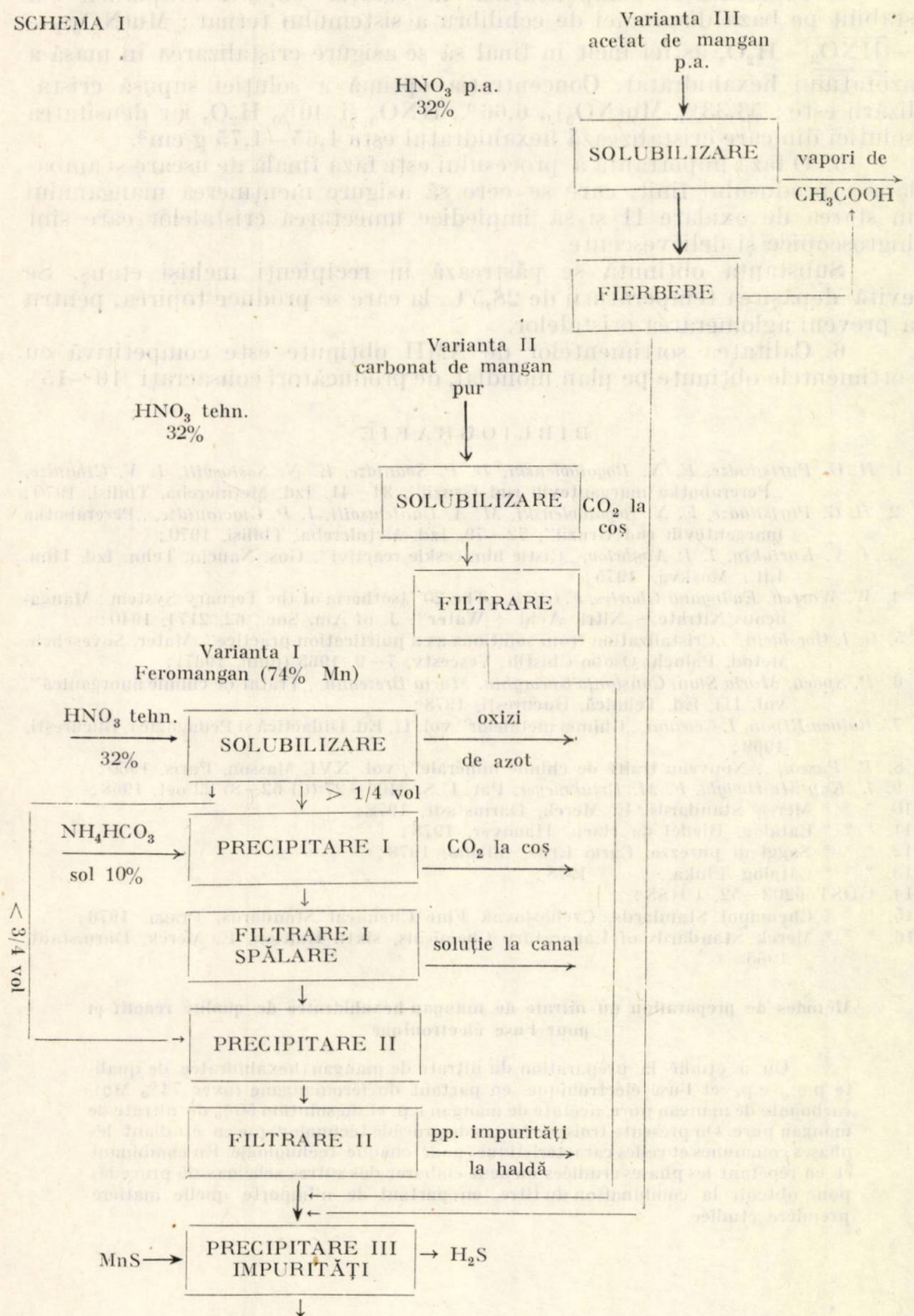
2. Schema tehnologică de sinteză, purificare și cristalizare se adoptă în funcție de natura și puritatea materiei prime și de puritatea dorită pentru produsul finit.

3. Metodele de purificare se bazează pe coprecipitarea impurităților din soluțiile rezultate în proces, cu reactivi de grup, (carbonat de mangan, sulfură de mangan) și cu cărbune activ.

SCHEMA II (Obținerea MnCO_3 pur și sol. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$ p.a.

SCHEMELE DE FLUX TEHNOLOGIC

SCHEMA I



4. Concentrația componentilor în soluția supusă evaporării s-a stabilit pe baza diagramei de echilibru a sistemului ternar : $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ — HNO_3 — H_2O , astfel încît în final să se asigure cristalizarea în masă a azotatului hexahidratat. Concentrația optimă a soluției supusă cristalizării este : 53,33 % $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 6,66 % HNO_3 și 40 % H_2O , iar densitatea soluției din care cristalizează hexahidratul este 1,65—1,75 g/cm³.

5. O fază importantă a procesului este faza finală de uscare și ambalare a produsului finit, care se cere să asigure menținerea manganului în starea de oxidare II și să împiedice umectarea cristalelor care sînt higroscopice și delievescente.

Substanța obținută se păstrează în recipiente închise etanș. Se evită depășirea temperaturii de 28,5°C. la care se produce topirea, pentru a preveni aglomerarea cristalelor.

6. Calitatea sortimentelor de AMH obținute este competitivă cu sortimentele obținute pe plan mondial, de producători consacrați /10—15/.

BIBLIOGRAFIE

1. H. G. Purtsiladze, E. N. Bogoiavlenski, B. P. Svanidze, E. N. Soșiasvili, I. V. Cihaidze, „Pererabotka margantevih rud Gruzii”, 34—41, Izd. Mețniereba, Tbilisi, 1970;
2. H. G. Purtsiladze, E. N. Bogoiavlenski, M. A. Danielașvili, I. P. Ciacianidze, „Pererabotka margantevih rud Gruzii”, 72—79, Izd. Mețniereba, Tbilisi, 1970;
3. I. V. Kariakin, I. I. Anghelov, „Cistie himiceskie reactivi”, Gos. Naucin. Tehn. Izd. Him. Lit., Moskva, 1975;
4. W. Warren, Ewingand Charles, F. Glikk, „The 20° Isotherm of the Ternary System : Manganese Nitrate — Nitric Acid — Water”, J. of Am. Soc., 62, 2174, 1940;
5. G. I. Gorshtein, „Cristalization from solutions as a purification practice”, Mater. Soveschch. Metod. Paluch. Osobo Chistih. Vescestv, 7—9, 1965 (publ. 1967);
6. P. Spacu, Marta Stan, Constanța Gheorghiu, Maria Brezeanu, „Tratat de chimie anorganică”, vol. III, Ed. Tehnică, București, 1978;
7. Raluca Ripan, I. Ceteanu, „Chimia metalelor” vol. II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969;
8. P. Pascal, „Nouveau traité de chimie minérale”, vol. XVI, Masson, Paris, 1960;
9. L. Kay Mc Dwight, F. M. Briukmeyer, Pat. U.S. 3406—27 (Cl 62—8) 22 oct. 1968;
10. * * * Merck Standards, E. Merck, Darmstadt, 1978;
11. * * * Catalog, Riedel de Haen, Hanover, 1978;
12. * * * Saggi di purezza, Carlo Erba, Milano, 1978;
13. * * * Catalog Fluka, 1978;
14. GOST 6203—52, URSS;
15. * * * Chemapol Standards, Czechoslovak Fine Chemical Standards, Praga, 1976;
16. * * * Merck Standards of Laboratory Chemicals, sixth Edition, E. Merck, Darmstadt, 1965.

Méthodes de préparation du nitrate de mangan hexahidratée de qualité réactif et pour l'usage électronique

On a étudié la préparation du nitrate de mangan hexahidratée de qualité p.a., c.p. et l'usage électronique, en partant du ferromangane (avec 74 % Mn), carbonate de mangan pure, acétate de mangan c.p. et du solution 50 % de nitrate de mangan pure. On présente trois variantes de procédé technologique en étudiant les phases communes et celles caractéristiques pour chaque technologie. En combinant et en répétant les phases étudiées on peut élaborer des autres schémas de procédés pour obtenir la combinaison du titre, en partant de n'importe quelle matière première étudiée.

STUDIUL EXPERIMENTAL AL COPOLIMERULUI ACRILONITRIL- ANHIDRIDA MALEICĂ-STIREN-CLORURA DE VINILIDEN

MARGARETA TOMESCU*

Se descriu unele proprietăți ale copolimerului acrilonitril-anhidridă maleică-stiren-clorură de viniliden. Stabilitatea termică a copolimerului a fost studiată prin tehnica termogravimetrică.

Literatura de specialitate din ultimele decenii prezintă numeroase studii privind homopolimerizarea și copolimerizarea anhidridei maleice. Numeroșii copolimeri binari și multicomponenți sintetizați au proprietăți tehnice importante pentru practica industrială, care le asigură aplicarea ca materiale termoplaste, materiale peliculogene, fibre, adezivi, agenți floculanți, agenți de suspensie.

Această notă prezintă caracteristicile copolimerului acrilonitril-anhidridă maleică-stiren-clorură de viniliden, cu aplicații adezive. Sinteza copolimerului a fost prezentată în brevetul [1].

Partea experimentală

Compoziția copolimerului a fost calculată din datele analizei elementare și funcționale. Dozarea azotului din unitățile de acrilonitril din copolimer s-a efectuat cu metoda micro Kjeldhal. Dozarea clorului din unitățile de clorură de viniliden din copolimer s-a realizat cu metoda Schöniger.

Viscozitatea soluțiilor de copolimer în acetonă s-a măsurat la 25°C cu viscozimetrul Ubbelohde.

Rezistența chimică a copolimerului în diferiți agenți chimici a fost determinată conform normelor standardizate. Solubilitatea polimerului a fost examinată la rece în solvenți polari și nepolari.

Temperatura optică de topire a polimerului a fost determinată la un microscop Heitzish-Boetius.

Stabilitatea termică a copolimerului a fost determinată prin metoda termogravimetrică. Înregistrarea curbei TG s-a efectuat la un derivatograf NOB-Budapesta tip Paulik-Paulik-Erdely, folosind 10 mg proba în stare de pulbere, încălzită în aer cu 10°/min.

Proprietățile adezive ale soluției de copolimer au fost verificate pe numeroase materiale: bachelită, polistiren; oțel OL 38; curățat cu hîrtie de șlefuit 500; plăci de gresie antiacidă vitrifiată 150 × 150 × 15 mm produse de Institutul de Produse Ceramice fine pentru Construcții-București; plăcuțe ceramice 20 × 25 × 5 mm de aceeași proveniență; sticlă, 2 mm grosime.

Lipirea s-a realizat la rece. Aderența lipiturii a fost verificată la un aparat Frühling-Michaelis special adoptat. Rezultatele obținute reprezintă media a trei determinări. Rezistența la îmbătrânire a lipiturii s-a examinat prin verificarea lipiturii la un interval de un an.

Rezultate și discuții

Rezultatele determinărilor experimentale sînt prezentate în tabelele 1—4 și în fig. 1.

Tabelul 1

Caracterizarea copolimerului acrilonitril-anhidridă maleică-stiren-clorură de viniliden

Compoziția copolimerului % greutate				Viscozitatea intrinsecă	Temp. optică de topire °C	Stabilitatea termică °C	Solvenți
AN	AM	S	CV	dl/g			
4,7	27,77	60,56	6,97	0,83	172—180	120	Cetone alifaticе, naftenice, dioxan, dimetilformamidă, tetrahidrofuran, acetat de metil, acetat de etil, dimetil sulfoxid, piridină.

Din examinarea datelor experimentale se constată că proprietățile copolimerului sînt determinate de conținutul mare de anhidridă maleică și de stiren.

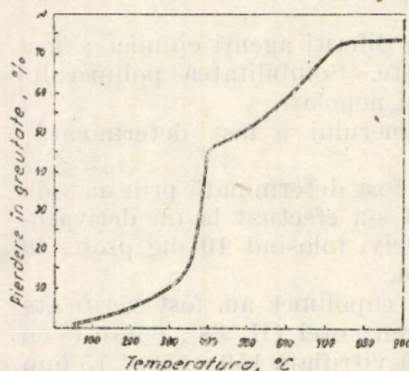


Fig. 1. Pierdere în greutate la destrucția termică a copolimerului acrilic.

mare de stiren și în special de anhidridă maleică și prin cantitatea redusă de acrilonitril din catenă.

Viscozitatea intrinsecă relativ mică a copolimerului $[\eta] = 0,83$ se explică prin prezența anhidridei maleice în cantitate mare în copolimer. Acest monomer se caracterizează [2] prin valori ridicate ale constantei de transfer cu monomerul $K_M = 760 \cdot 10^{-3}$ și a constantei de transfer cu inițiatorul $K_I = 2631,3 \cdot 10^{-2}$. În spectrul IR al copolimerului se constată [5] prezența benzilor de la 1370 și 2980 cm^{-1} atribuite grupelor CH_3 introduse în catenă prin reacțiile de transfer cu inițiatorul, monomerul și cu solventul.

Solubilitatea copolimerului în numeroși solvenți se explică prin conținutul

Tabela 2

Stabilitatea chimică a copolimerului acrilonitril-anhidridă maleică-stiren-clorură de viniliden

Eter de petrol	R*	NaCl orice conc	R	Benzen	R
Dimetil formamidă	R	Tetrahidrofuran	N	Eter etilic	R
Dimetil sulfoxid	R	Ciclohexanonă	N	Acetat de metil	N
Acetonă	N*	Toluen	R	Ulei	R
NaOH 10 %	N	Alcool etilic	R	Benzina	R
HCl 30 %	R	Alcool metilic	R	Ciclohexanol	R
H ₂ SO ₄ 10 %	R	CCl ₄	R		

R* — rezistent ; N* — nerezistent

Tabela 3

Aderența lipiturilor realizate cu copolimer acrilonitril anhidridă maleică-stiren-clorură de viniliden, în comparație cu adezivii uzuali

Substrat	Aderența Kgf/cm ² Copolimer	Aracet E ₅₀	Chit epoxidic C 826—90
Oțel — Oțel	23,75	—	26,04
Oțel-gresie antiacidă vitrifiată	24,50	10,44	—
Oțel — sticlă	15,40	—	—
Plăcuțe ceramice — gresie antiacidă	18,24	—	21,58
Sticlă — sticlă	23,00	—	21,62

Prezența anhidridei maleice favorizează apariția proprietăților adezive la copolimerul examinat.

Din determinările de încheiere efectuate s-a constatat o bună aderență la numeroase materiale : metal, materiale ceramice, sticlă și unele materiale plastice. Lipiturile realizate sint transparente, incolore, rezistente la acțiunea acizilor, diluați și concentrați, nerezistente la acțiunea alcaliilor și prezintă o bună rezistență la îmbătrânirea în condiții atmosferice

În tabela 3 se remarcă valorile ridicate obținute pentru aderența lipiturii oțel-oțel și oțel-gresie antiacidă, comparabile în primul caz cu aderența realizată în cazul folosirii chitului epoxidic C₈₂₆—C₉₀ și net superioară în cazul al doilea, aderenței realizate în cazul folosirii ca adeziv a aracetului E₅₀.

Comportarea termică a copolimerului a fost examinată prin metoda punctului optic de topire și prin analiza termogravimetrică.

Copolimerul examinat prezintă un punct optic de topire în intervalul de temperatură 172—180°C, neînsoțit de modificare de culoare. Din valoarea obținută se apreciază că polimerul este parțial cristalin.

Stabilitatea termică a copolimerului definită ca temperatura inițială de descompunere la care proba începe să piardă în greutate, determinată prin metoda de analiză termogravimetrică este de 120°C.

Din examinarea curbei TG din fig. 1 se constată în intervalul 20—120° o pierdere în greutate de 2 %, datorată în mare parte umidității absorbite de polimer, evidențiată și în spectrul IR prin banda de la 3500 cm⁻¹ [1] și eliminării de HCl din unitățile de clorură de viniliden.

În intervalul 120—320° pierderea în greutate de 10,2 % este asociată în parte, cu eliminarea de HCl prin reacția endotermă de dehidroclorurare a secvențelor de clorură de viniliden, care a început la temperaturi mai joase [4] și cu eliminarea de HCN și NH₃ din secvențele de acrilonitril [5].

În intervalul 320—430°C pierderea în greutate a polimerului de 36,2% este probabil datorată reacției de depolimerizare a unităților stirenice și reacțiilor de scindare și de fragmentare a catenelor.

În intervalul 430—740° pierderea în greutate a copolimerului prin destrucția oxidativă este de 26,6%. Rezidul la 740°C este de 27 % și se menține constant până la temperatura finală de 1000°C.

Din studiul efectuat se desprinde concluzia că polimerul multicomponent examinat cu calități adezive și solubilitate bună în solvenți uzuali prezintă interes pentru domeniul de sinteză al adezivilor cu întărire la rece.

Se remarcă rezistența la mediul acid, rezistența la îmbătrânire în condiții atmosferice și rezistența termică până la temperaturi în jur de 160° când pierderea în greutate este aproape neglijabilă.

BIBLIOGRAFIE

1. Tomescu M. și colab., Brevet R.S.R. 60085, 07 ian. 1975
2. Brandrup J., Immergut E.H., Polymer Handbook Ed. Interscience, Publishers, New-York, Londra 1966,
3. Dudley W., I. Fleming. Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Stuttgart 1968.
4. N. Grassie și R. M. Guchan, Europ. Polym. J 6(9), 1277 (1970)
5. N. Grassie, R. Mc. Guchan, Europ. Polym. J 9(6), 507 (1973).

L'étude expérimentale du copolymer acrylonitrile-maléique anhydride-styrène-chlorure du vinylidène.

On décrit quelques propriétés du copolymer acrylonitrile-maléique anhydride-styrène-chlorure du vinylidène.

La stabilité thermique du copolymer a été étudiée en utilisant les techniques de thermogravimétrie.

C.Z.: 533.1:541.1:681.3.06

EQUATION GÉNÉRALE D'ÉTAT DES GAZ ADAPTABLE AU PROCÈS DE CALCUL SUR ORDINATEUR

F. DANES, D. GEANĂ*

En modifiant une équation de Himpan on obtient une équation d'état des gaz adéquate pour l'utilisation sur ordinateur par son universalité, sa précision ainsi que par l'accessibilité des données de départ, qui n'incluent pas des valeurs mesurées de la densité.

1. Exigences imposées par l'utilisation de l'ordinateur

En vue de l'utilisation dans les programmes d'ordinateur, une équation d'état doit remplir une série de conditions :

1) Applicabilité dans toutes les conditions physiques possibles : gaz proprement dit, vapeurs ou état hypercritique ($P_r > 1 \cap T_r > 1$), y compris la proximité de la courbe de condensation ou le domaine péri-critique.

2) Applicabilité à tout gaz possible, sans exclusion des gaz polaires (HCN), quantiques (H_2) ou aux liaisons de hydrogène (alcools).

3) Forme analytique : la dépendance PVT doit être représentable comme une formule algébrique, les méthodes graphiques ou celles impliquant des opérations non algorithmisables ne se prêtant pas à l'utilisation de l'ordinateur.

4) Précision : l'équation d'état doit assurer une précision modeste mais qui se maintient pour tous les gaz et dans toutes les ensembles possibles des conditions (P , T). Cette précision doit être assurée pour les calculs du volume molaire et de la fugacité, les deux comme fonction de P et de T , et peut être évaluée conformément aux exigences actuelles de la pratique à 10 % (V) et 20 % (f).

5) Disponibilité des inputs : les données de départ doivent être facilement accessibles, en n'impliquant pas des données expérimentales spécifiques (densité etc.). Les seules caractéristiques des gaz toujours disponibles ou calculables [1] sont la température d'ébullition T_f et les coordonnées critiques (P_c , V_c , T_c); ces quatre grandeurs forment d'ailleurs le contenu usuel des banques des données chimiques [2].

Aucune des nombreuses équations d'état connues ne satisfait les conditions de généralité 1), 2), après [3]; le procédé le plus général

est actuellement celui des „diagrammes généralisées d'état” (z-chart, fi-chart) [4], qui permet la détermination graphique $z(P, T)$ et $\varphi(P, T)^*$. Ce procédé n'a pas d'équivalent analytique, donc il ne satisfait pas la condition 3), et il reflète seulement les propriétés d'un gaz moyen, les erreurs étant importantes pour certains gaz et domaines (P, T) , de sorte que la condition 4) n'est pas remplie.

On sait que l'exactité d'une équation augmente avec le nombre des constantes de matériel employées. Les équations à deux constantes, même la plus adéquate — celle de Redlich & Kwong [5] — ne peuvent assurer une précision suffisante dans le domaine entier d'existence du gaz. D'autre part, les équations comprenant beaucoup de constantes, comme ceux de Benedict [6] ou de Sugie & Lu [7], exigent des données expérimentales PVT pour le calcul des constantes. Pour cette raison, le nombre optimal des paramètres de l'équation d'état est 4 — égal au nombre des caractéristiques connues (T_c , P_c , V_c et T_f). Quant à la forme de la dépendance PVT, la seule restriction apriorique est la „réductibilité”: pour le point critique, l'équation d'état doit satisfaire les conditions :

$$P_r = 1, V_r = 1, T_r = 1 \quad (1a)$$

$$(\partial P_r / \partial V_r)_{T_r} = 0, V_r = 1, T_r = 1 \quad (1b)$$

$$(\partial^2 P_r / \partial V_r^2)_{T_r} = 0, V_r = 1, T_r = 1 \quad (1c)$$

à défaut de quoi l'équation d'état sera tout à fait imprécise dans le domaine péri-critique.

L'objectif de cet étude est la recherche d'une équation qui satisfasse les conditions énumérées ci-dessus et les restrictions qui en découlent.

2. Une réduction de l'équation de Himpan

Himpan propose les équations d'état [8,9]:

$$P = RT/(V - b'_1) - a'_1[T(V - c'_1)(V - d'_1)]^{-1} \quad (2a)$$

$$P = RT/(V - b'_2) - a'_2[(TV - c'_2)(V - d'_2)]^{-1} \quad (2b)$$

qui selon Hecht [10] vérifieraient bien les données expérimentales PVT des gaz polaires ou non, même dans la proximité du point critique. C'est donc un point de départ tout indiqué pour la déduction d'une équation universelle d'état des gaz. On signale aussi une moindre précision des équations Himpan pour les gaz quantiques, ce qui rendra nécessaire une correction ultérieure.

En passant de P , V et T aux coordonnées réduites P_r , V_r , T_r

$$P_r = P/P_c \quad (3a)$$

$$V_r = V/V_c \quad (3b)$$

$$T_r = T/T_c \quad (3c)$$

* On peut calculer ensuite V ou f à l'aide des rels. (16) (20).

et en introduisant le facteur critique de compressibilité, z_c

$$z_c = P_c V_c / R T_c \quad (4)$$

on obtient les formes réduites des équations Himpan I et II, (2a) et (2b)

$$P_r = T_r [z_c (V_r - b_1)]^{-1} - a_1 [T_r (V_r - c_1) (V_r - d_1)]^{-1} \quad (5a)$$

$$P_r = T_r [z_c (V_r - b_2)]^{-1} - a_2 [(T_r V_r - c_2) (V_r - d_2)]^{-1} \quad (5b)$$

dont les constantes adimensionnelles $a_i \div d_i$ sont des fonctions aux arguments z_c et α_c , fonctions qu'on peut déterminer par la solution d'un système formé par les équations (1a, 1b, 1c) et la définition [11] du critérium de Riedel α_c :

$$\alpha_c = (\partial P_r / \partial T_r)_{V_r}, V_r = 1 \quad (6)$$

Pour l'équation d'état Himpan II réduite (5b), ce système n'a pas de solution explicite, donc on utilisera par la suite seulement l'équation Himpan I, dont la forme réduite (5b) sera transformée en :

$$P_r = (T_r / z_c) (V_r - B')^{-1} - (A' / T_r) [(V_r - D')^2 + C']^{-1} \quad (7)$$

où :

$$A' = a_1, B' = b_1, C' = -(c_1 - d_1)^2 / 4, D' = (c_1 + d_1) / 2$$

En introduisant P_r de l'équation (7) et les dérivées partielles $\partial P_r / \partial V_r$, $\partial^2 P_r / \partial V_r^2$, $\partial P_r / \partial T_r$ obtenues de la même expression, respectivement dans les égalités (1a), (1b), (1c), et (6) on obtient le système :

$$\alpha_c = [z_c (1 - B')]^{-1} + A' [(1 - D')^2 + C']^{-1};$$

$$1 = [z_c (1 - B')]^{-1} - A' [(1 - D')^2 + C']^{-1};$$

$$0 = -[z_c (1 - B')^2]^{-1} + 2A' (1 - D') [(1 - D')^2 + C']^{-2};$$

$$0 = 2[z_c (1 - B')^3]^{-1} - 2A' [3(1 - D')^2 + C'] [(1 - D')^2 + C']^{-3}$$

dont la solution est :

$$A' = (\alpha_c - 1)^3 (\alpha_c + 1)^{-3} z_c^{-2} \quad (9a)$$

$$B' = 1 - 2(\alpha_c + 1)^{-1} z_c^{-1} \quad (9b)$$

$$C' = (\alpha_c - 1)^2 (7 - \alpha_c) / [4(\alpha_c + 1)^3 z_c^2] \quad (9c)$$

$$D' = 1 - (\alpha_c - 1) / [2(\alpha_c + 1) z_c] \quad (9d)$$

Toutes les constantes de l'équation réduite d'état Himpan I (7) sont exprimables ainsi en fonction de z_c et de α_c . Ces deux grandeurs sont calculables à leur tour par les coordonnées critiques P_c , V_c , T_c et la T_f , en utilisant pour z_c et α_c la définition (4) respectivement l'équation [12]

$$\alpha_c = 0,9076[1 + T_f(T_c - T_f)^{-1} \ln P_c] \quad (10)$$

avec $\langle P_c \rangle = \text{atm.}$

Les constantes a'_1 , b'_1 , c' et d'_1 dans l'équation initiale Himpan I (2a) sont toutes positives, ce qui implique aussi a_1 , b_1 , c_1 dans la forme (5a) positives; en passant à la forme (7) par les transformations (8), on obtiendrait A' , B' , D' positifs et C' négatif. Le calcul des constantes D' , B' , C' , D' conduit pourtant souvent aux signes algébriques différents, sauf si :

$$\alpha_c > 7 \quad (11a)$$

$$z_c \in (L, 1/2) \cup (L', \infty) \quad (11b)$$

où

$$L = 2/(\alpha_c + 1), L' = (\alpha_c - 1)/2 (\alpha_c + 1)$$

Souvent les conditions (11), surtout la première, ne sont pas remplies; par conséquent l'équation (7) avec les constantes définies par (9) représente non seulement une forme réduite de (2a), mais aussi une extension de celle-ci.

L'équation (7) est explicite en P_r et explicitable en T_r , tandis qu'elle représente une équation du 3-ème degré en V_r , avec des coefficients qui dépendent de P_r , T_r , z_c et α_c .

Substituant V_r par une nouvelle variable, U

$$U = z_c(V_r - 1) \quad (12),$$

l'équation d'état (7) aux constantes données par (9) devient :

$$P_r = T_r/(U + B) - (A/T_r)/[(U + D)^2 + C] \quad (13)$$

où A , B , C , D sont des nouvelles constantes adimensionnelles, dépendantes seulement de α_c :

$$A = [(\alpha_c - 1)/(\alpha_c + 1)]^3; B = 2/(\alpha_c + 1); C = (\alpha_c - 1)^2(7 - \alpha_c)/(\alpha_c + 1)^3;$$

$$D = (\alpha_c - 1)/2 (\alpha_c + 1) \quad (14)$$

La variable U dépend ainsi seulement de P_r , T_r et α_c , à l'encontre de V_r qui dépend aussi de z_c .

L'équation (13) avec l'inconnue U a 1 ou 3 racines réelles, déterminables par des méthodes numériques standard ou par un algorithme

spécialement élaboré pour l'ordinateur [13]. La racine qu'on garde est la plus grande. Le volume molaire V et le facteur de compressibilité z sont calculables par l'équation (12) et (3b) :

$$V = V_c(u/z_c + 1) \quad (15)$$

respectivement par la définition

$$z = PV/RT \quad (16)$$

qui conduit, après transformation à :

$$z = (u + z_c) P_r/T_r \quad (17)$$

où u représente la plus grande des racines de l'équation (13). Puisque u ne dépend pas de z_c , il s'ensuit que z est une fonction linéaire de z_c .

Le coefficient de fugacité φ est calculable en partant de la relation

$$\ln \varphi = z - 1 - \ln z + \int_V^\infty (P/RT - 1/V) dV, \quad T \text{ constante} \quad (18)$$

En passant de P , V , T aux coordonnées réduites, on obtient après substitution de P_r de l'équation (7) et intégration (en tenant compte que $z \rightarrow 1$ quand $P \rightarrow 0$ et $V \rightarrow \infty$) :

$$\ln \varphi = (u + z_c)(P_r/T_r) - 1 - \ln[(u + B)P_r/T_r] + AE/T_r^2 \quad (19a)$$

l'expression E dépendant du signe de C :

$$E = (1/2G) \ln[(u + D + G)/(u + D - G)], \quad C < 0 \quad (19b)$$

$$E = 1/(u + D), \quad C = 0 \quad (19c)$$

$$E = (1/G) \operatorname{arctg} [G/(u + D)], \quad C > 0 \quad (19d)$$

G représente

$$G = \sqrt{|C|} \quad (19e)$$

Ainsi $\ln \varphi$ est — tout comme z — une fonction linéaire de z_c .

On peut calculer ensuite la fugacité f du gaz par la relation (20)

$$f = \varphi P \quad (20)$$

3. Modification pour les températures élevées

En vérifiant pour quelques gaz les valeurs z et φ obtenues des équations (17) et (19a) (après calcul de u), on a trouvé des valeurs concordantes avec ceux qu'on peut lire sur les diagrammes généralisées d'état de [4] $z(P_r, T_r)$ et $\varphi(P_r, T_r)$, sauf dans le domaine des T_r élevées. De tels écarts, souvent constatés pour l'équation de Himpan [10]

aussi bien que pour d'autres équations d'état, sont mis d'habitude sur le compte des particularités des gaz quantiques (comme H_2 , He), ce qui conduit à modifier le type de réduction des pressions et températures, en remplaçant après Newton [14] les définitions (3a, 3c) par

$$P_r = P/(P_c + 8); \quad T_r = T/(T_c + 8)$$

dans les cas de H_2 et de He. Ce procédé conduit évidemment aux résultats erronés près du point critique et d'ailleurs des écarts notables entre les valeurs z ou φ calculées et celle lues sur les charts sont aussi à signaler pour des gaz non-quantiques, tels que CO, à des températures et pressions suffisamment élevées. Pour ces raisons, nous avons considéré comme plus convenable de corriger autrement l'équation d'état, nommément par l'introduction d'un facteur de compressibilité modifié, z_a , à la place de la valeur réelle z_c . Ce procédé s'avère dans le cas présent plus maniable, puisque u ne dépend pas de z_c tandis que z et φ sont des fonction linéaires de z_c .

La correction que nous proposons a comme point de départ l'observation de Abbott [15], selon laquelle, pour tout gaz :

$$\lim_{P \rightarrow \infty} (VP_c/RT_c) = 0,1$$

ce qui équivaut à :

$$\lim_{P \rightarrow \infty} V_r = 0,1/z_c \quad (21a).$$

Pour P et P_r tendant vers l'infini, on obtient de l'équation (7)

$$\lim_{P \rightarrow \infty} V_r = B'$$

ou, en substituant B' de (9b) :

$$\lim_{P \rightarrow \infty} V_r = 1 - 2/[z_c(\alpha_c + 1)] \quad (21b).$$

En égalant les premiers membres des relations (21a) et (21b), on obtient

$$0,1 = z_c - 2/(\alpha_c + 1) \quad (21c)$$

L'égalité (21c) n'est pas remplie pour les paires de valeurs (z_c , α_c) usuelles. En considérant que c'est là que réside la discrépance des valeurs z et φ pour les grands T_r , on admet que, pour T_r tendant vers l'infini, z_c doit être remplacé par une valeur limite, z_b , qui satisfait l'égalité (21c) :

$$0,1 = z_b - 2/(\alpha_c + 1), \text{ donc :} \quad (22)$$

$$z_b = (2,1 + 0,1\alpha_c)/(1 + \alpha_c)$$

On admet que pour des températures inférieures à T_c on laissera les relations (17, 19) inchangées (avec z_c), tandis que pour $T > T_c$ on va remplacer dans ces relations z_c par une valeur modifiée, z_a :

$$z = (u + z_a) P_r/T_r \quad (23)$$

$$\ln \varphi = z - 1 - \ln[(u + B)P_r/T_r] + AE/T_r^2 \quad (24)$$

où pour z_a on adopte une moyenne géométrique pondérée entre les deux limites z_c et z_b , le poids de z_c étant l'inverse de la température réduite :

$$z_a = z_c, \quad T_r \leq 1 \quad (25a)$$

$$\ln z_a = (1 - 1/T_r) \ln z_b + (1/T_r) \ln z_c, \quad T_r > 1 \quad (25b)$$

4. Résultats

Des calculations de z et de φ ont été effectuées, avec un programme d'ordinateur présenté en [13], à 600K et cinq pressions entre 100 et 350 atm, pour huit gaz dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 1. Les valeurs T_c , T_f sont expérimentales après [10, 16, 17] tandis que P_c et V_c proviennent seulement en partie des mêmes sources, les valeurs qui manquent étant calculées par 7 à 13 méthodes après [1]; α_c et z_c sont obtenues des relations (10) et (4).

Tableau 1

Caractéristiques des gaz étudiés

Gaz	T_f K	T_c K	P_c atm	V_c cm ³ /mol	α_c	z_c
H ₂	17,42	33,25	12,8	63,7	3,454	0,2988
CO	81,2	132,9	34,5	91,5	5,955	0,2895
CO ₂	194,7	304,2	72,9	94,8	7,829	0,2769
H ₂ O	373,15	647,32	218,46	56,0	7,561	0,2303
CH ₂ O	252,2	412,5	102,2	104,5	7,515	0,3155
CH ₃ OH	377,85	513,0	79,0	119,5	8,557	0,2243
HCOOH	373,95	594,3	81,3	118,5	7,682	0,1975
HCOOCH ₃	304,5	487,2	59,2	172,9	7,081	0,2547

On observe que le tableau comprend des gaz très différents, dont quantiques (H₂), à grand moment quadripolaire (CO₂), polaires ou avec des liaisons de hydrogène; les T_f , T_c , P_c et V_c varient dans des rapports 1 à 22, à 20, à 17 et à 3; z_c et α_c présentent aussi des intervalles de variation (0,19 à 0,32 et 3,4 à 8,6), en différant assez par rapport aux valeurs standard 0,29 et 7.

La gamme des états étudiés est aussi très large (Fig. 1), incluant des états pérécritiques ou proches de la condensation et en s'étendant de T_r 0,91 à 18 et de P_r 0,46 à 29.

Les valeurs z et ϕ obtenues sont présentées dans les fig. 2 et 3. On voit que toutes les deux s'écartent bien de leurs valeur idéale (1), en s'étendant dans les intervalles 0,048 à 1,15 et 0,16 à 1,15. Les différences entre les gaz sont importantes et semblent liées surtout aux valeurs T_c différentes : les courbes $z(P_r)$ et $\phi(P_r)$ s'ensuivent dans le même ordre sur les deux diagrammes, z et ϕ croissant au fur et à mesure que T_r baisse (donc que T_c croît); les seules exceptions sont enregistrées pour T_r dépassant 4 ou T_r près de 1, ce qui concorde avec les z et les fi-charts. Pour les z et ϕ supraunitaires ($T_r > 1,4$ — v. les courbes de H_2 , CO , CO_2 et CH_3O sur les figures 2' et 3), leurs valeurs sont très proches l'une de l'autre, en concordance aux mêmes diagrammes généralisées d'état.

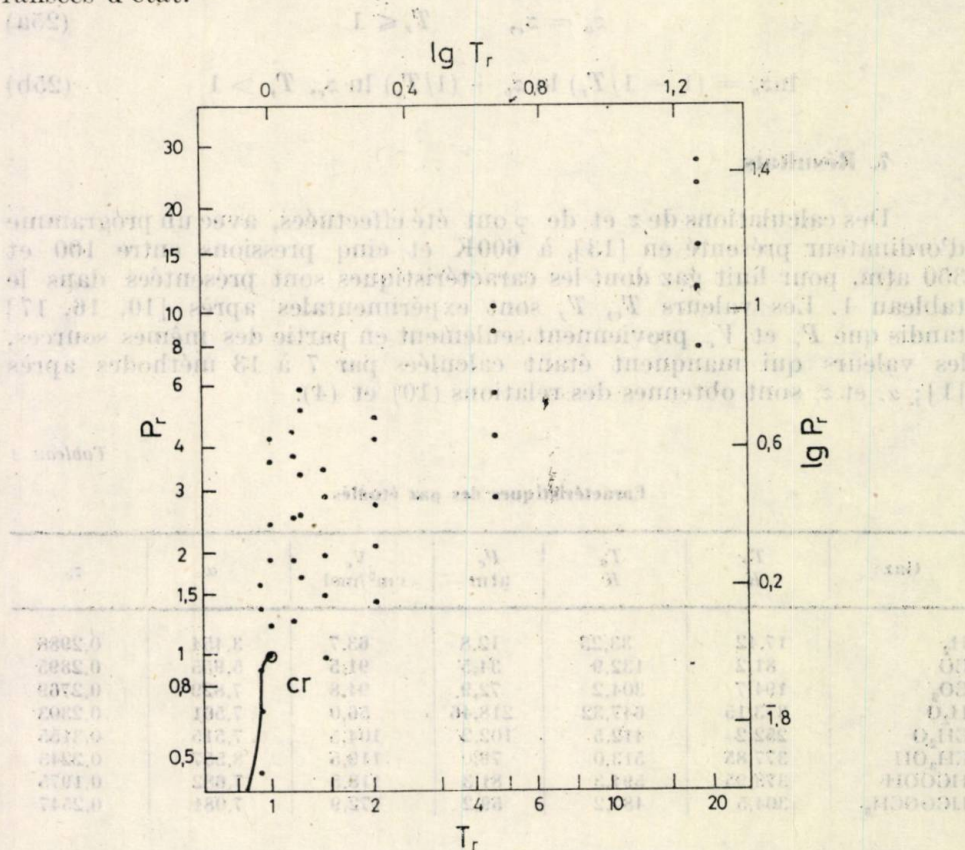


Fig. 1. — Ensemble des états étudiés (points) cr — point critique; tracé plein — courbe moyenne de condensation.

Les dépendances $z(P_r)$ ou $\phi(P_r)$ ont des allures très différentes avec la valeur de T_r . C'est à remarquer la forte variation de ϕ et surtout de z avec la pression, pour températures proches de T_c , de nouveau en concordance avec les charts.

Les différences φ et z entre les valeurs calculées et celles lues sur les diagrammes généralisées d'état se maintiennent entre 2% et 5% (sauf les points de l'état liquide). La précision reste satisfaisante même près du

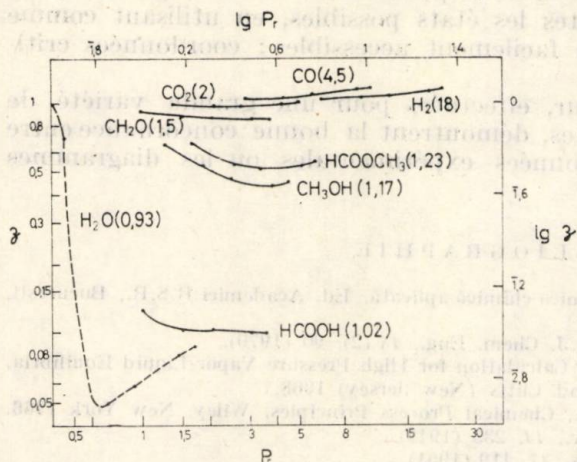
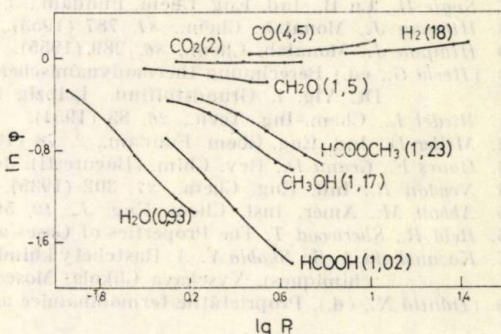


Fig. 2. — Les facteurs de compressibilité z en fonction de la température réduite (valeurs entre parenthèses) et de la pression réduite P_r .

Fig. 3. — Variation du coefficient de fugacité φ avec la pression réduite P_r et avec la température réduite (entre parenthèses) des gaz.



point critique. Ainsi pour l'eau à 100 atm ($P_r = 0,46$ et $T_r = 0,93$):
 z (calculé) = 0,693
 z (de la z -chart) = 0,74
 z (expérimental [18]) = 0,72,

l'erreur de la diagramme généralisée d'état étant donc la même (3 à 4%) que celle du procédé proposé ici.

Pour le domaine liquide, la précision baisse : les valeurs calculées pour l'eau à 150, 200 et 300 atm (et 600 °K) sont avec 41, 44 et 47 % moindres que les valeurs expérimentales de [18] et avec 15, 16 et 19 % moindres que celles lues sur la z -chart.

Conclusions

En partant de l'inflexion de l'isotherme dans le point critique et de la définition du paramètre Riedel, on a élaboré une réduction de l'équation d'état Himpan I par rapport aux coordonnées critiques, suivie d'une

extension du domaine de variation des constantes et d'une modification qui rend l'équation d'état conforme à l'observation (21a) de Abbott.

Sur ce base on a élaboré un algorithme qui permet de calculer les volumes (ou les facteurs de compressibilité) et les fugacités pour n'importe quel gaz dans toutes les états possibles, en utilisant comme inputs seulement des données facilement accessibles : coordonnées critiques et point d'ébullition.

Les testes sur ordinateur, effectuées pour une grande variété de gaz et des conditions physiques, démontrent la bonne concordance entre l'équation proposée et les données expérimentales ou les diagrammes généralisées d'état.

BIBLIOGRAPHIE

1. Sternberg S., Daneş F., Termodinamica chimică aplicată, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1978.
2. Abbott M., Kaufmann T., Canad. J. Chem. Eng., 48 (2), 90 (1970).
3. Prausnitz J., Chueh P., Computer Calculation for High Pressure Vapor-Liquid Equilibria, Prentice Hall, Englewood Cliffs (New Jersey) 1968.
4. Hougen O., Watson K., Ragatz R., Chemical Process Principles, Wiley, New York 1966.
5. Redlich O., Kwong J., Chem. Rev., 44, 233 (1949).
6. Benedict M., Chem. Eng. Progress, 47, 419 (1951).
7. Sugie H., Lu B., Ind. Eng. Chem. Fundam., 3, 428 (1970).
8. Himpan J., Monatsh. Chem., 84, 787 (1953).
9. Himpan J., Monatsh. Chem., 86, 289 (1955).
10. (Hecht G., éd.) Berechnung thermodynamischer Stoffwerte von Gasen und Flüssigkeiten, Dt. Vlg. f. Grundstoffind., Leipzig 1966.
11. Riedel L., Chem.-Ing. Tech., 26, 83 (1954).
12. Miller D., Ind. Eng. Chem. Fundam., 2, 78 (1963).
13. Daneş F., Geană D., Rev. Chim. (Bucureşti), 30, 244 (1979).
14. Newton R., Ind. Eng. Chem., 27, 302 (1935).
15. Abbott M., Amer. Inst. Chem. Eng. J., 19, 596 (1973).
16. Reid R., Sherwood T., The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, New York 1966.
17. Kazanskaia A. S., Skoblo V. A. Rastchety khimicheskikh ravnovesii (Calculs des équilibres chimiques), Vyschaya Chkola, Moscou 1974.
18. (Dănilă N., éd.), Proprietăţile termodinamice ale aburilor, Edit. Tehnică, Bucureşti, 1951.

Ecuatia generală de stare a gazelor adecvată utilizării pe calculator

Prin modificări ale unei ecuaţii Himpan s-a obţinut o ecuaţie de stare a gazelor adecvată utilizării pe calculator prin universalitate şi precizie, ca şi prin accesibilitatea datelor de plecare, care nu includ valori măsurate ale densităţii.

C.Z.: 546.48'47
66.061.3

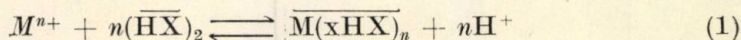
EXTRACȚIA CADMIULUI ȘI ZINCULUI ÎN SISTEMUL METILIZOBUTILCETONĂ — ACID DI(2-ETILHEXIL)FOSFORIC — HCl — H₂O

M. VLĂDULESCU, T. VELEA, I. CONSTANTINESCU*

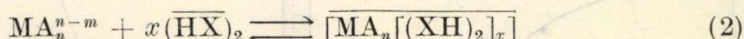
Lucrarea prezintă posibilitățile de extracție a cadmiului și zincului și rezultatele experimentale privind separarea acestora în sistemul metil-izobutilcetonă — acid di(2-etilhexil)fosforic-acid clorhidric — apă. Acest sistem de separare permite o valorificare integrală a cadmiului și zincului din diferite soluții apoase reziduale.

Extracția cationilor cu acid di(-2-etilhexil) fosforic(HX)₂ în amestec cu metilizobutilcetonă *S* este un proces complex al cărui mecanism se modifică în funcție de raportul S/(HX)₂ precum și după aciditatea soluțiilor.

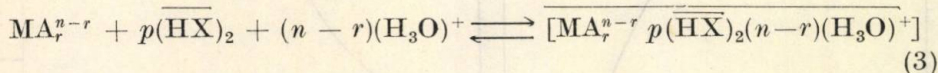
Acidul di(-2-etilhexil) fosforic, notat prescurtat D2EHPA extrage cationii din soluții slab acide după un mecanism de schimb cationic și chelare 1,2 :



Odată cu creșterea acidității pe lângă mecanismul expus mai sus intervine mecanismul extracției prin solvatare [1] care devine predominant la concentrații ridicate

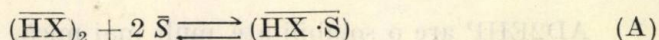


iar la acidități și mai mari, procesul decurge prin hidratosolvatare în faza organică trecând protoni hidratosolvatați



Extracția cu metilizobutilcetona, notată și MIBK decurge numai prin solvatare sau hidrato-solvatare [1], conform unor reacții de tip (2) și (3).

La amestecul D2EHPA și MIBK pot interveni reacții de interacțiune între solvenți [1]



Manuscris predat redacției la data de 29 martie 1979

* Ing.; Ing. I.M.N.R.; Conf. dr. Catedra Chimie Anorganică

ducând la dedimerizarea D2EHPA. De asemenea există posibilitatea formării unor complecși micști ai metalului în faza organică, procesele respective fiind însoțite de creșterea sau scăderea coeficientului de distribuție al speciei metalice, fenomene numite sinergism, respectiv antagonism.

Trebuie arătat că procesul redat prin reacția (1) este un caz simplificat, la procesul de schimb cationic, putînd lua parte și specii parțial hidrolizate sau complexate [2].

Parte experimentală

Experimentările au fost efectuate la temperatura camerei, folosind reactivi p.a. S-au folosit pilnii cu agitare; Analizele s-au efectuat polarografic. Au fost studiate variația coeficientului de distribuție D al cadmiului și zincului, funcție de aciditate și diferite raporturi MIBK/S, precum și variația raportului dintre faza organică și apoasă cu aciditatea și coeficientul de distribuție al acidului clorhidric în faza organică. Rezultatele sînt prezentate în figurile 1—9.

Interpretarea rezultatelor

MIBK are chiar în apă o solubilitate ridicată (1,2% [1]) solubilitate ce crește cu aciditatea, astfel încît în soluții mai acide de 6 N HCl solubilitatea devine totală (Fig. 1) [4] Acest fapt se datorează modificării continue a fazei organice prin intrarea unor cantități tot mai mari de apă și HCl extrase prin hidrato-solvatare, odată cu creșterea acidității (fig. 2).

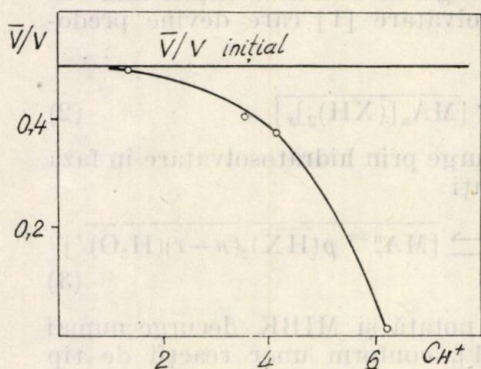


Fig. 1

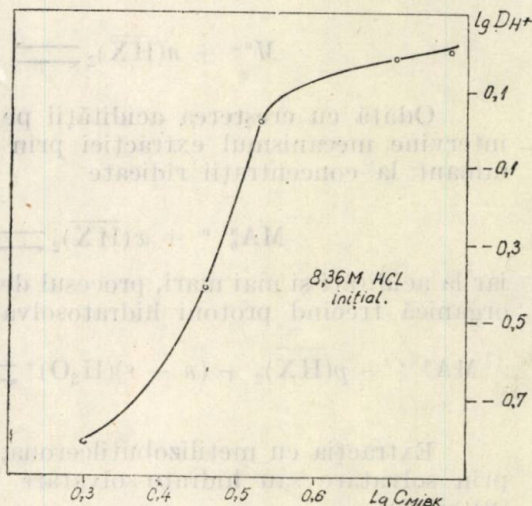


Fig. 2

AD2EHP are o solubilitate mult mai mică, solubilitatea sa în faza apoasă scăzînd cu creșterea acidității [1]. După cum se vede și din diagrama din figura 3, scăderea volumului fazei organice prin trecerea MIBK în faze apoase este atenuată în prezența AD2EHP.

Extracția Cd^{2+} și Zn^{2+} cu D2EHPA decurge la acidități mici prin schimb cationic și chelare, panta dependenței $\log D - \log C_{\text{H}^+}$ fiind ~ 2 (fig. 4). Această dependență poate fi exprimată prin prelucrarea relației (1) sub forma :

$$\log D = \log K + 2\text{pH} + 2[(\overline{\text{HX}})_2] \quad (3)$$

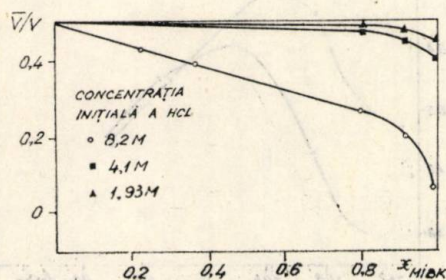


Fig. 3

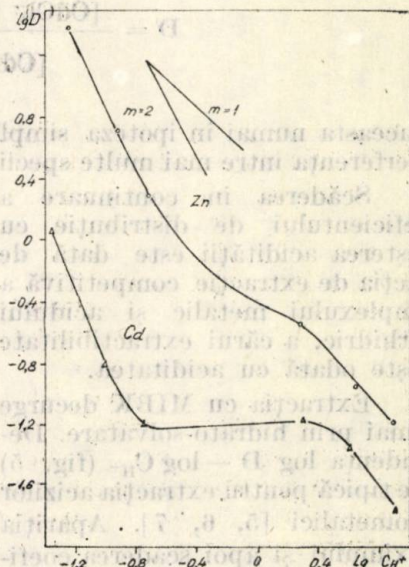
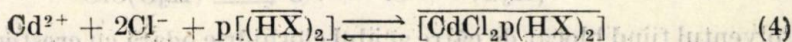


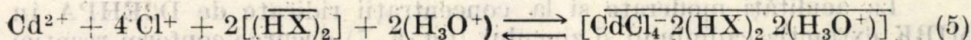
Fig. 4

K fiind constanta de echilibru a reacției (1) iar $(\text{HX})_2 = \text{ct}$.

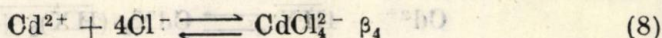
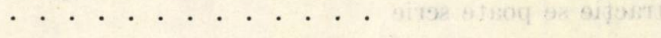
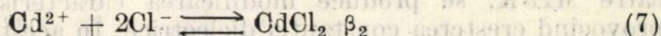
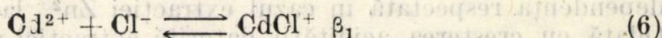
Odată cu creșterea acidității intervin reacții de tipul :



sau [1] :



În aceste cazuri relația de dependență $\log D = f(\log C_{\text{H}^+})$ devine mult mai complicată, fiind necesară și luarea în discuție a reacțiilor de complexare :



astfel încît coeficientul de distribuție va deveni :

$$D = \frac{[\text{CdCl}_2 \cdot p(\text{HX}_2)]}{[\text{Cd}^{2+}] \sum_{i=0}^4 \beta_i [\text{Cl}^-]^i} \quad (9) \text{ și}$$

$$D = \frac{[\text{CdCl}_4^{2-} \cdot 2(\text{HX})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O}^+)]}{[\text{Cd}^{2+}] \sum_{i=0}^4 \beta_i [\text{Cl}^-]^i} \quad (10)$$

și aceasta numai în ipoteza simplificatoare că în faza organică nu apare interferența între mai multe specii.

Scăderea în continuare a coeficientului de distribuție cu creșterea acidității este dată de reacția de extracție competitivă a complexului metalic și acidului clorhidric, a cărui extractibilitate crește odată cu aciditatea.

Extracția cu MIBK decurge numai prin hidrato-solvatare. Dependența $\log D - \log C_{\text{H}^+}$ (fig. 5) este tipică pentru extracția acizilor halometalici [5, 6, 7]. Apariția maximum și apoi scăderea coeficientului de distribuție sînt datorate reacțiilor concurente

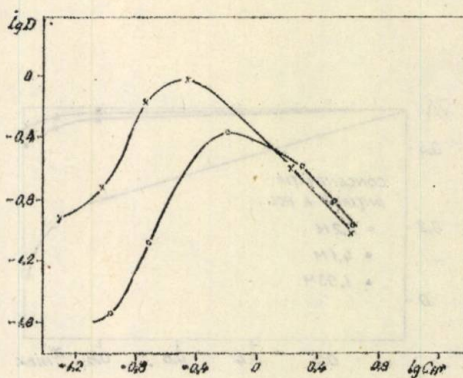
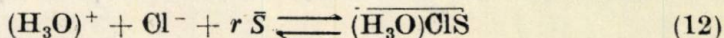
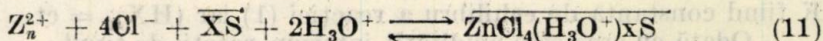


Fig. 5

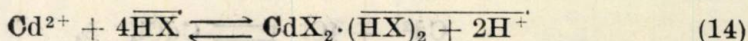


solventul fiind blocat de către acidul clorhidric odată cu creșterea acidității. În plus, în cazul MIBK natura fazei organice se modifică drastic cu creșterea acidității crescînd constanta dielectrică.

La acidități moderate și la concentrații ridicate de D2EHPA în MIBK extracția cadmiului și zincului (fig. 6, 7) decurge conform reacției (1), astfel încît rezultă o dependență

$$\log D \sim 2 \log [(\text{HX})_2] \text{ la } \text{pH} = \text{ct.} \quad (13)$$

dependența respectată în cazul extracției Zn^{2+} la 0,053 M.HCl (fig. 7). Odată cu creșterea acidității datorită extracției protonului hidratat de către MIBK, se produce modificarea caracteristicilor fazei organice, provocînd creșterea constantei dielectrice. În aceste condiții este posibilă ruperea tot mai accentuată a dimerilor $(\text{HX})_2$, astfel încît reacția de extracție se poate scrie



și deci

$$\log D \sim 4 \log [\overline{HX}] \quad (15)$$

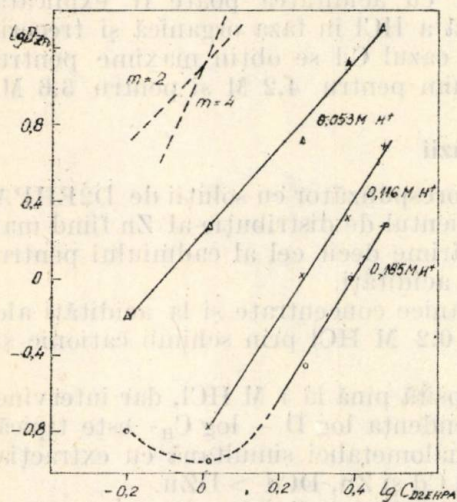


Fig. 6

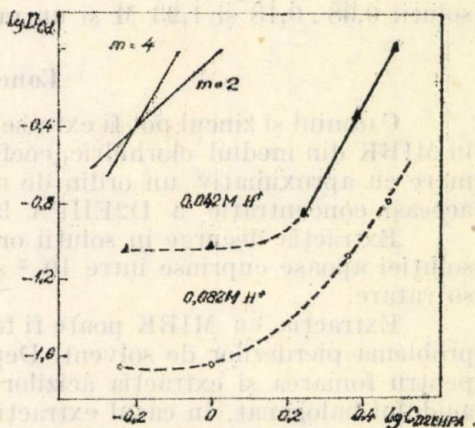


Fig. 7

aceasta putînd fi o explicație pentru creșterea pantei din dependența $\log D = f(\log [\overline{HX}])$ de la 2 la A.

Scăderea concentrației D2EHPA și creșterea concentrației MIBK duce la modificarea mecanismului de reacție prin blocarea D2EHPA, conform reacției (4), $\log K = 1,19$ [3].

Odată cu creșterea acidității de la 0,08 la 6,60 M HCl, mecanismul de extracție se complică, în continuare tratarea cantitativă fiind foarte dificilă.

După cum se observă din fig. 8 și 9 la un anumit interval corespunzător

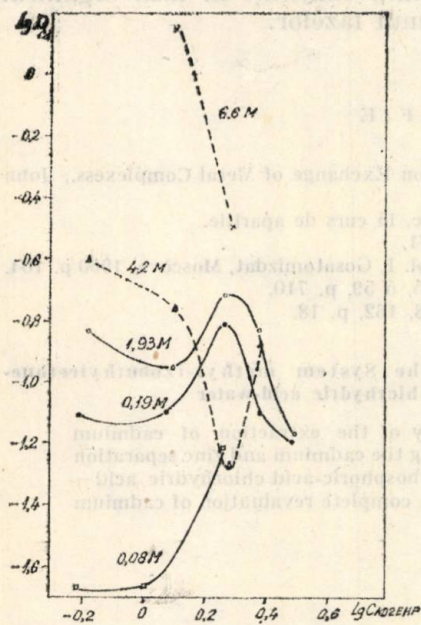


Fig. 8

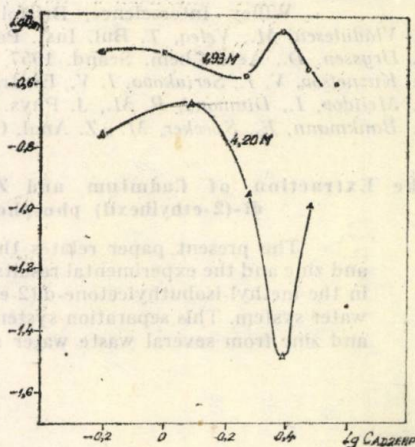


Fig. 9

unui raport $S/HX \in [1 : 2]$ se produce un maxim al coeficientului de distribuție, datorită interacțiunii specifice $S-HX$. Scăderea puterii extractive a aductului astfel format cu aciditatea poate fi explicată satisfăcător prin extracția competitivă a HCl în faza organică și trecerii cetonei în faza apoasă. De aceea, în cazul Cd se obțin maxime pentru soluții 0,08 : 0,18 și 1,93 M și un minim pentru 4,2 M și pentru 6,6 M.

Concluzii

Cadmiul și zincul pot fi extrase corespunzător cu soluții de D2EHPA în MIBK din mediul clorhidric, coeficientul de distribuție al Zn fiind mai mare cu aproximativ un ordin de mărime decât cel al cadmiului pentru aceeași concentrație a D2EHPA la acidități.

Extracția decurge în soluții organice concentrate și la acidități ale soluției apoase cuprinse între 10^{-2} și 0,2 M HCl prin schimb cationic și solvatare.

Extracția cu MIBK poate fi folosită până la 1 M HCl , dar intervine problema pierderilor de solvent. Dependența $\log D - \log C_{H^+}$ este tipică pentru formarea și extracția acizilor halometalici simultană cu extracția acidului halogenat, în cazul extracției Cd și Zn , $DCd > DZn$.

Extracția cu amestec MIBK—D2EMPA indică apariția unor interacțiuni specifice, aductul format extrăgând prin hidrato-solvatare, coeficientul de distribuție variind cu maxim, în raport cu aciditatea soluției apoase.

Simboluri și notații

Notațiile cu bară deasupra reprezintă cantități în faza organică.
 D — coeficient de distribuție; V — volumul fazelor.

BIBLIOGRAFIE

1. Marcus, Y., Kertes, D., Solvent Extraction and Ion Exchange of Metal Complexes., John Wiley Interscience, Bristol 1969.
2. Vlădulescu, M., Velea, T. Bul. Inst. Politehn. Buc. în curs de apariție.
3. Dryssen, D., Acta Chem. Scand. 1957, 11, p. 1771.
4. Kuznetsov, V. I., Seriakova, I. V., Ekstraktziya. Vol. I, Gosatomizdat, Moscova, 1960 p. 104.
5. Melidov, I., Diamond, R. M., J. Phys. Chem., 195, 5 59, p. 710.
6. Bankmann, E., Specker, M. : Z. Anal. Chem., 1958, 162, p. 18.

The Extraction of Cadmium and Zinc in the System methyl-isobutylacetone-di-(2-ethylhexil) phosphoric acid-chlorhydric acid-water

The present paper relates the possibility of the extraction of cadmium and zinc and the experimental results concerning the cadmium and zinc separation in the methyl-isobutylacetone-di(2-ethylhexil)phosphoric-acid chlorhydric acid—water system. This separation system enables a complete revaluation of cadmium and zinc from several waste water solutions.

C.Z. : 541.139 : 547.636.3

STRUCTURA ELECTRONICĂ A UNOR DERIVAȚI STILBENICI. X.
REACTIVITATEA UNOR DERIVAȚI POLI-NITRO-STILBENICI.

LUCIA CIOHODARU*

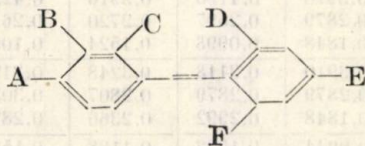
Reactivitatea chimică a diferitelor poziții în moleculele a nouă derivați stilbenici este prevăzută, în cadrul metodei LCAO-HMO. Se evidențiază modificările de reactivitate produse de prezența și poziția a două pînă la patru grupe nitro în moleculă.

Lucrarea de față reprezintă o continuare a studiului sistematic al unui număr relativ mare de derivați *trans*-stilbenici, studiu început acum cîțiva ani [1] și motivat nu numai de multiplele și importante aplicații ale acestor compuși organici în știință și tehnică, ci și de proprietățile lor fiziologice interesante, legate de carcinogeneză, inhibare a creșterii și activitate estrogenă [2-4].

Pe baza calculelor OM efectuate în aproximația Hückel, la un calculator IBM 370/135, vom încerca, în cele ce urmează, să prevedem reactivitatea a nouă derivați stilbenici conținînd de la două pînă la patru grupe nitro, precum și modificările de reactivitate pe care le produce prezența și poziția mai multor grupe nitro în moleculă.

Valorile parametrilor necesari calculului HMO sînt cele indicate într-o lucrare anterioară [5].

Derivații stilbenici la care ne referim au următoarea formulă generală :



substituenții A—F fiind indicați în Tabelul 1.

Tabelul 1

Substituenții derivaților stilbenici studiați.

Nr. der.	A	B	C	D	E	F	Observ.
1	H	H	H	H	NO ₂	NO ₂	Derivați de 2,4-dinitro-stilben
2*	H	H	NO ₂	H	NO ₂	NO ₂	
3*	H	NO ₂	H	H	NO ₂	NO ₂	
4*	NO ₂	H	H	H	NO ₂	NO ₂	
5	Me ₂ N	H	H	H	NO ₂	NO ₂	Derivați de 2,4,6-trinitro-stilben
6*	H	H	H	NO ₂	NO ₂	NO ₂	
7	CH ₃ O	H	H	NO ₂	NO ₂	NO ₂	
8	Cl	H	H	NO ₂	NO ₂	NO ₂	
9	NO ₂	H	H	NO ₂	NO ₂	NO ₂	

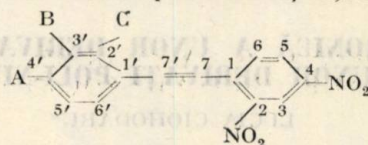
* izomeri de poziție

Manuscris predat redacției la data de 31 martie 1978

* As. dr. ing. Catedra Chimie fizică și Tehnologie electrochimică

Tabelul 2 conține datele referitoare la reactivitatea derivaților de 2,4-dinitro-stilben în reacțiile de tip SE, R, SN. Pentru comparație, am

Densitățile electronilor de frontieră pentru derivații 2,4-dinitro-stilbenici * Tabelul 2



Der. nr. Poz. nr.	4-nitro- stilben	4,4'-dini- trostilben	1	2	3	4	5
1	0,0748	0,0944	0,0490	0,0554	0,0518	0,0658	0,0068
	0,1443	0,1092	0,1673	0,1306	0,1627	0,1308	0,1528
	0,2138	0,1240	0,2856	0,2058	0,2746	0,1958	0,2988
2	0,1386	0,1462	0,0890	0,0852	0,0898	0,0898	0,0548
	0,1019	0,1062	0,0948	0,0895	0,0958	0,0903	0,0782
	0,0652	0,0662	0,1046	0,0938	0,1018	0,0908	0,1016
3	0,0018	0,0030	0,0220	0,0242	0,0226	0,0284	0,0052
	0,0632	0,0349	0,0119	0,0129	0,0121	0,0149	0,0034
	0,1246	0,0668	0,0018	0,0016	0,0016	0,0014	0,0016
4	0,1592	0,1756	0,1546	0,1564	0,1574	0,1718	0,0724
	0,1624	0,1495	0,1349	0,1291	0,1347	0,1352	0,0923
	0,1656	0,1234	0,1152	0,1018	0,1120	0,0986	0,1122
5	0,0018	0,0030	0,0026	0,0022	0,0026	0,0022	0,0036
	0,0632	0,0349	0,1134	0,0777	0,1088	0,0737	0,1222
	0,1246	0,0668	0,2242	0,1532	0,2150	0,1452	0,2408
6	0,1386	0,1462	0,1818	0,1826	0,1850	0,1892	0,0888
	0,1019	0,1062	0,1039	0,1097	0,1056	0,1180	0,0544
	0,0652	0,0662	0,0260	0,0368	0,0262	0,0368	0,0200
7	0,4086	0,3910	0,4196	0,3916	0,4222	0,4032	0,2992
	0,2646	0,2879	0,2597	0,2720	0,2615	0,2781	0,1868
	0,1206	0,1848	0,0998	0,1524	0,1008	0,1530	0,0744
7'	0,3404	0,3910	0,3118	0,3248	0,3192	0,3632	0,0944
	0,3022	0,2879	0,2879	0,2807	0,3034	0,2948	0,1957
	0,2640	0,1848	0,2992	0,2366	0,2876	0,2264	0,2970
1'	0,1448	0,0944	0,1552	0,1188	0,1518	0,1028	0,2542
	0,0885	0,1092	0,0902	0,1049	0,0896	0,0990	0,1316
	0,0332	0,1240	0,0252	0,0910	0,0274	0,0952	0,0090
2'	0,1446	0,1462	0,1424	0,0906	0,1764	0,1446	0,0674
	0,1087	0,1062	0,1090	0,0994	0,1115	0,1070	0,0685
	0,0728	0,0662	0,0756	0,1082	0,0466	0,0694	0,0698
3'	0,0210	0,0030	0,0230	0,0688	0,0140	0,0038	0,1438
	0,0125	0,0349	0,0130	0,0446	0,0106	0,0270	0,0719
	0,0040	0,0668	0,0030	0,0204	0,0072	0,0502	0,0000
4'	0,2210	0,1756	0,2256	0,2260	0,2022	0,1784	0,1956
	0,1546	0,1495	0,1566	0,1530	0,1605	0,1454	0,1317
	0,0882	0,1234	0,0876	0,0800	0,1188	0,1124	0,0678
5'	0,02110	0,0030	0,0230	0,0026	0,0290	0,0038	0,1438
	0,0125	0,0349	0,0130	0,0288	0,0154	0,0270	0,0719
	0,0040	0,0668	0,0030	0,0550	0,0018	0,0502	0,0000
6'	0,1446	0,1462	0,1424	0,1940	0,1152	0,1446	0,0674
	0,1087	0,1062	0,1090	0,1183	0,1116	0,1070	0,0685
	0,0728	0,0662	0,0756	0,0426	0,1080	0,0694	0,0698

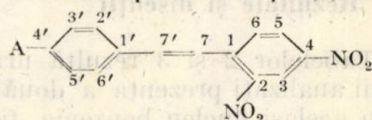
* cele trei valori în dreptul fiecărei poziții reprezintă densitatea electronilor de frontieră pentru reacțiile de tip SE, R, SN, respectiv.

inclus și datele corespunzătoare derivaților 4-nitro și 4,4'-dinitro-, calculate cu aceiași parametri folosiți pentru ceilalți derivați stilbenici, deși acești ultimi derivați nu fac parte din seria pe care o studiem.

Tabelul 3 conține datele referitoare la reactivitatea derivaților 2, 4, 6-trinitro-stilbenici în reacțiile pe tip SE, R, SN, precum și cele pentru stilbenul nesubstituit.

Densitățile electronilor de frontieră pentru derivații 2,4,6-trinitro-stilbenici*

Tabelul 3



Der. nr. Poz. nr.	Stilben** nesubst.	6	7	8	9
1	0,1208	0,0234 0,1897 0,3560	0,0096 0,1888 0,3680	0,0196 0,1895 0,3592	0,0356 0,1456 0,2556
2;6	0,1390	0,1234 0,0925 0,0616	0,1006 0,0797 0,0588	0,1180 0,0895 0,0610	0,1322 0,0965 0,0609
3;5	0,0170	0,0028 0,0300 0,0592	0,0010 0,0309 0,0608	0,0024 0,0303 0,0582	0,0046 0,0208 0,0370
4	0,2016	0,1504 0,1305 0,1106	0,1142 0,1125 0,1108	0,1414 0,1361 0,1108	0,1700 0,1311 0,0922
7	0,3648	0,4442 0,2729 0,1006	0,4086 0,2473 0,0860	0,4376 0,2675 0,0974	0,4336 0,2899 0,1462
7'	0,3648	0,2828 0,3157 0,3486	0,1866 0,2696 0,3526	0,2580 0,3043 0,3496	0,3372 0,3020 0,2668
10'	0,1208	0,1752 0,1001 0,0250	0,2404 0,1271 0,0138	0,1914 0,1067 0,0220	0,1194 0,1039 0,0884
2';6'	0,1390	0,1440 0,1150 0,0860	0,1176 0,1004 0,0832	0,1386 0,1120 0,0854	0,1476 0,1120 0,0764
3';5'	0,0170	0,0268 0,0149 0,0030	0,0800 0,0400 0,0000	0,0374 0,0196 0,0018	0,0052 0,0258 0,0464
4'	0,2016	0,2396 0,1687 0,0978	0,2644 0,1751 0,0557	0,2492 0,1721 0,0950	0,1898 0,1527 0,1156

* cele trei valori în dreptul fiecărei poziții reprezintă densitatea electronilor de frontieră pentru reacțiile de tip SE, R, SN, respectiv.

** — deoarece în cazul stilbenului nesubstituit, pentru o anumită poziție se obțin valori egale ale densității electronilor de frontieră în toate cele trei tipuri de reacții, le-am notat o singură dată.

Menționăm că literatura de specialitate nu cuprinde date de acest fel pentru nici unul din derivații pe care îi analizăm.

Reactivitatea va fi apreciată pe baza valorilor densității electronilor de frontieră, calculată conform relațiilor din literatură [4] și ținând seama de proporționalitatea existentă între aceste mărimi [7].

Rezultate și discuții

Din examinarea Tabelelor 2 și 3 rezultă următoarele observații:

— Pentru derivații analizați prezența a două pină la patru grupe nitro în moleculă, fie în același nucleu benzenic, fie în nuclee benzenice diferite, determină o reactivitate apreciabilă a pozițiilor 7 și 7', și în special a poziției 7, a cărei reactivitate crește în reacțiile de tip SE atât în comparație cu stilbenul nesubstituit, cât și în comparație cu derivați care conțin o grupă nitro în moleculă (4-nitro-stilbenul sau derivații analizați într-o lucrare anterioară [8], derivați de 2-cian-4-nitro- și 2-nitro-4-cian-).

O excepție o constituie 2,4-dinitro-4'-dimetilamino-stilbenul pentru care pozițiile 7 și 7', deși au o reactivitate apreciabilă, aceasta rămâne sub valorile observate în cazul celorlalți derivați. Prezența grupului dimetilamino de natură electronică opusă celei a grupului nitro, într-o poziție corespunzătoare naturii sale electronice față de puntea etilenică, poate fi considerată responsabilă de această diminuare a reactivității regiunii etilenice.

— Spre deosebire de derivații stilbenici analizați anterior [8], poziția 3 din derivații de care ne ocupăm se remarcă printr-o reactivitate neglijabilă, fapt datorat prezenței în poziții corespunzătoare a două și trei grupe nitro, puternic electrono-acceptoare, în același nucleu benzenic. Influența substituentului din 4' este neglijabilă.

— Dacă în cazul derivaților 2,4,6-trinitro-stilbenului, din cauza simetriei pozițiilor ocupate de cele trei grupe nitro în primul nucleu benzenic, observația făcută referitor la reactivitatea poziției 3 este valabilă și pentru poziția 5, nu același lucru se poate spune pentru poziția 5 a derivaților 2,4-dinitro-stilbenului. În acest caz poziția 5 manifestă o reactivitate mult mărită în comparație cu poziția 3, în reacțiile de tip SN și chiar R, comparativ atât cu stilbenul nesubstituit, cât și cu 4-nitro-stilbenul sau derivații 2-nitro-4-cian- și 2-cian-4-nitro-stilbenici [8], în funcție de absența sau poziția celei de-a treia grupe nitro în nucleul benzenic vecin.

— Reactivitatea apreciabilă a poziției 4' în reacțiile de tip SE și R, și ceva mai mică în cele de tip SN, comparativ cu stilbenul nesubstituit și cu prezența unei singure grupe nitro în celălalt nucleu benzenic sau a substituenților CONH_2 și NO_2 sau COOH și NO_2 [8] în pozițiile corespunzătoare naturii lor electronice, se datorește prezenței a două sau trei grupe nitro în nucleul benzenic vecin, grupe care, prin natura lor electronică, poziția și numărul lor determină modificarea densității electronilor π din orbitalii de frontieră corespunzători tipurilor de reacții menționate.

— Reactivitatea pozițiilor 2' și 6' este aproximativ aceeași pentru toți derivații analizați, prezentând valori în jurul valorii calculate pentru stilbenul nesubstituit în reacții de tip SE sau mai mici în reacții de tip

R și SN, cu excepția derivatului nr. 5 unde prezența grupului dimetilamino, puternic electrono-respingător, în 4' determină o scădere apreciazabilă a densității electronilor de frontieră pentru pozițiile 2' și 6' și, în același timp, o egalare a reactivității în cele trei tipuri de reacții menționate — SE, R, SN.

— Menționăm, de asemenea, reactivitatea mică și foarte mică a pozițiilor 3' și 5', depășind rareori valoarea corespunzătoare stilbenului nesubstituit, cu excepția aceluiași derivat nr. 5, când reactivitatea în reacțiile SE, de exemplu, înregistrează o creștere de 10 ori în comparație cu stilbenul nesubstituit și o creștere mult mai mare în comparație cu ceilalți derivați.

→ În seria de derivați 2,4-dinitro-stilbenici reactivitatea maximă aparține poziției 7 din 2, 4, 3'-trinitro-stilben în reacții de tip SE (0,42), iar în seria de derivați 2,4,6-trinitro-stilbenici-poziției 7 din 2,4,6-trinitro-stilben (0,44); aceste valori depășind valorile corespunzătoare stilbenului nesubstituit, precum și derivaților analizați anterior, 2-cian-4-nitro- și 2-nitro-4-cian-stilbenici. Rezultă că prezența grupelor nitro, precum și numărul lor și poziția corespunzătoare naturii lor electronice, determină mărirea densității electronilor π în cel mai înalt OM ocupat și, implicit, reactivitatea „regiunii K”.

— Pentru izomerii de poziție-derivați nr. 2, 3, 4, 6- ordinea în care variază reactivitatea diferitelor poziții din moleculă, în reacții de tip SE, R, SN, e aproximativ aceeași. În general se remarcă o reactivitate mai mare în cazul prezenței a trei grupe nitro repartizate în ambele nuclee benzenice, cu excepția poziției 7 în reacții SE și a poziției 7' în reacții SN pentru derivatul nr. 6.

În concluzie, putem afirma că mărirea numărului grupelor nitro prezente în moleculele derivaților stilbenici de la una la patru, indiferent de repartizarea lor în cele două nuclee benzenice, conduce, în general, la mărirea reactivității punții etilenice („regiunea K” din teorie cancerogenezei pentru acest tip de derivați) și la reducerea reactivității pozițiilor nesubstituite din nucleele benzenice.

BIBLIOGRAFIE

1. L. Ciohodaru, A. Meghea, Rev. Roumaine Chim., 21, 1127 (1976).
2. J. Arcos, M. Arcos, Progr. Drug Res., 4, 407 (1962).
3. R. A. Anderson, M. Enomato, E. C. Miller, J. A. Miller, Cancer Res., 24, 128 (1964).
4. E. Ciorănescu, „Medicamente de sinteză”, a doua ediție, Edit. Tehnică, București, 1966, p. 531—536.
5. L. Ciohodaru, Rev. Roumaine Chim., 22, 983 (1977).
6. K. Fukui, T. Yonezawa, Ch. Nagata, J. Chem. Phys., 26, 831 (1957).
7. K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, J. Chem. Phys., 20, 722 (1952).
8. L. Ciohodaru, Buletin I.P.B., 2, 66 (1978).

Electronic Structure of Some Stilbene Derivatives X.

Reactivity of Some Poly-Nitro-Stilbene Derivatives

Chemical reactivity of different positions in molecules of nine poly-nitro-stilbene derivatives is predicted, within the framework of LCAO-HMO method. Modifications of reactivity due to the presence and position of two to four nitro groups in molecules is made evident.

METALURGIE

C.Z.: 669.3'4'5

**NATURA ȘI INTERACȚIUNEA DINTRE PRINCIPALII COMPONENTI
AI PRAFURILOR VOLATILE DE LA TOPIREA ÎN SUSPENSIE DIN
PIROMETALURGIA CUPRULUI**

FL. OPREA, D. TALOI, RODICA ROMAN *

În această lucrare sint prezentate rezultatele cercetărilor efectuate de autori cu privire la posibilitățile de recuperare a metalelor utile (Cu, Pb, Zn) din prafurile volatile obținute în procesul de topire în suspensie la uzina U.M.M.N. — Baia Mare.

Pe baza unor considerații referitoare la geneza apariției prafurilor și a studiilor termodinamice privind interacțiunile dintre principalii componenți ai acestora s-au propus unele variante de prelucrare a acestora, ca de exemplu peletizarea și prelucrarea acestora direct în convertizor.

Introducere

La topirea în suspensie a concentratelor cuproase pe baza procedurii „Outkumpu—Oy”, desfășurarea normală a procesului pirometalurgic este afectată deseori de cantitățile excesive de prafuri care se formează în fazele principale la uscarea concentratelor, la topirea în suspensie și la convertizare. În unele perioade prafurile colectate în procesul de uscare a concentratelor și parțial praful colectat în cazanul recuperator și în filtrul electric sint recirculate în cuptorul principal de topire influențind în mod direct procesele fizico-chimice care au loc și regimul hidraulic de la topirea în suspensie a concentratelor. În tehnologia procesului de topire în suspensie, aceste prafuri produc numeroase efecte dăunătoare asupra eficienței procesului, determinind o serie de defecțiuni în funcționarea instalației precum și schimbarea parametrilor tehnologici care pot limita cantitatea de cupru colectată în mată. Din această cauză, în stadiul actual, se impune colectarea diferențiată a acestor prafuri și stabilirea unei tehnologii optime de valorificare a elementelor utile și valoroase pe care le conțin.

Prezentul studiu are ca scop precizarea caracteristicilor fizico-chimice ale prafurilor de la topirea în suspensie, precum și stabilirea interacțiunilor posibile dintre componenții principali ai acestor prafuri.

Pe această cale s-au urmărit o serie de factori de care trebuie să se țină seama în funcționarea curentă a instalației de topire și în același timp să se stabilească tehnologia optimă de prelucrare a prafurilor volatile din industria cuprului.

Manuscris predat redacției la data de 7 septembrie 1979

* Prof. dr. doc. ing.; Conf. dr. ing.; Asist. ing.; Catedra Metalurgia Metalelor neferoase

1. **Geneza apariției prafurilor la topirea pirometalurgică a concentratelor cuproase.** Încărcătura destinată topirii în suspensie se caracterizează prin conținuturi apreciable de plumb și zinc, metale care dau naștere la cantități sporite de prafuri volatile în sisteme, limitează conținutul de cupru în mată, măresc consumul de materiale refractare și creează o serie de dificultăți în sistemul de captare a gazelor. Praful din gazele de la topire este format datorită volatilizării unor elemente și compuși și pe calea antrenărilor mecanice a particulelor, avind o compoziție chimică complexă (tab. 1).

Tabelul 1

Compoziția chimică elementară medie a prafurilor obținute la topirea în suspensie

Proveniența	Cu	Pb	Zn	Fe	S	SiO ₂	Cd	Ge	As	Fe ₃ O ₄
Cazan recuperator	20,7	2,43	3,25	20,86	—	2,85	0,018	0,16	5,78	14,4
Filtru electrostatic	9,15	6,88	8,91	23,28	4,58	2,18	0,10	0,30	—	—
Lipitură turn evacuare cuptor de decantare	64,45	1,47	1,95	5,09	18,79	1,36	0,009	0,06	—	—
Depuneri preîncălzitor	19	2,21	2,91	18,42	—	3,44	—	—	5,38	—

Praful se depune la intrarea și în interiorul cazanului recuperator, în preîncălzitorul de aer și la filtrul electrostatic. Trecerea componentelor sau a compușilor formați în urma proceselor fizico-chimice din șarjă în faza gazoasă este condiționată în mare măsură de tensiunile de vapori și presiunile de disociere corespunzătoare. Pentru unii componenți la 1 200°C valorile tensiunilor de vapori se prezintă astfel :

Componenți	P (atm)	Componenți	P (atm)
As ₂ O ₃	1,0	As ₂ S ₃	1,0
Bi ₂ O ₃	$3 \cdot 10^{-3}$	Bi ₂ S ₃	10^{-1}
PbO	$6 \cdot 10^{-2}$	PbS	0,6
Sb ₂ S ₃	0,6	Sb ₂ S ₃	1,6
SeO ₂	1,0		
ZnO	1,0	ZnS	$9 \cdot 10^{-3}$

În diagramele din fig. 1 și 2 se prezintă domeniul de stabilitate termodinamică pentru principalele sisteme ternare de forma Me—S—O în coordonate $\log P_{S_2} - \log P_{O_2}$ la 1 600°K.

Din datele acestor diagrame rezultă că în turnul de reacție, unde predomină presiunea O₂, se creează condiții favorabile ca toți componenții

șarjei să se oxideze iar cei cu tensiuni mari de vapori să treacă în gaze fiind ulterior colectați sub formă de praf. Deoarece în turnul de reacție $\log P_{O_2}$ descreește de la $-0,5$ la -10 , iar $\log P_{SO_2}$ variază de la 0 la -2 ,

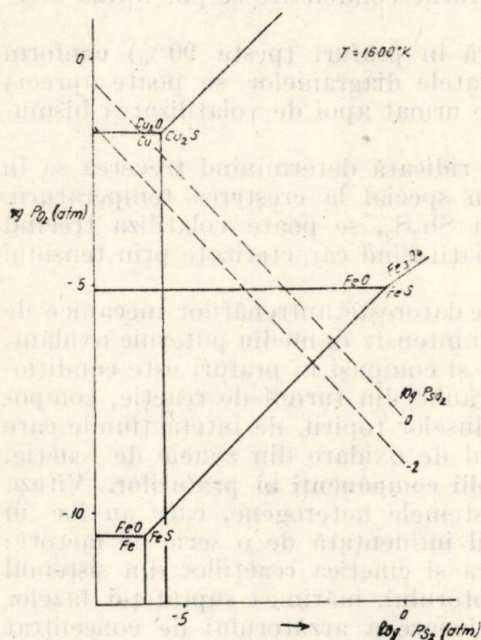


Fig. 1. Diagramele domeniilor predominante pentru sistemele $Cu-S-O$, $Fe-S-O$ la $1600^\circ K$.

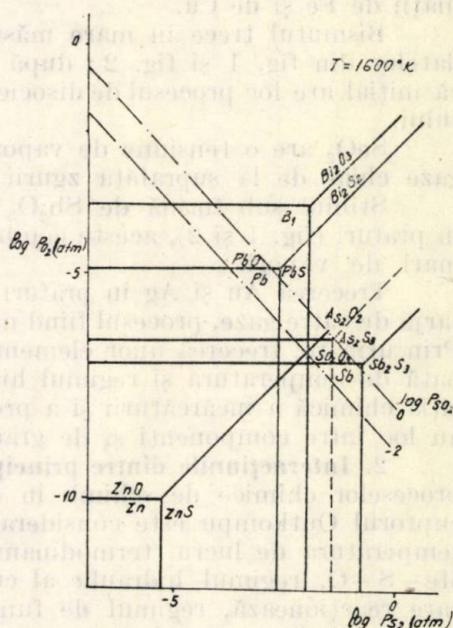


Fig. 2. Diagramele domeniilor predominante pentru sistemele $Bi-S-O$, $As-S-O$, $Sb-S-O$, $Zn-S-O$ la $1600^\circ K$.

există posibilitatea teoretică ca toți componenții încărcăturii să fie oxidați. Totodată, unii oxizi din praf se sulfatizează schimbându-se permanent echilibrul dintre componenții care formează sistemul heterogen.

Plumbul și zincul formînd compuși volatili, vor trece cea mai mare parte în prafurile antrenate de gazele cuptorului. În turnul de reacție, la $1300^\circ C$, ZnS are tensiunea de disociere $5 \cdot 10^{-2}$ at; în aceste condiții $P_{Zn} > 1$ at, favorizîndu-se trecerea Zn în gaze. PbO și PbS au de asemenea presiuni de vapori mari: $P_{PbS} > 1$ at; $P_{PbO} \approx 10^{-1}$ at. Odată cu creșterea conținutului de Cu în mată, cantitățile de Zn și Pb trecute în prafuri se micșorează. Compușii zincului și plumbului din gaze condensează pe traseul gazelor fiind colectați în mare măsură în cazanul recuperator sau în preîncălzitor și în filtrul electrostatic. Zincul apare deseori în prafuri ca ZnO și $x Fe_2O_3 \cdot y ZnO$, în timp ce plumbul se află prezent ca PbO , PbS , $PbSO_4$ și $3 PbO \cdot PbSO_4$; în ansamblu, la topirea în suspensie, cca 80% din Pb și cca 70% din Zn din șarjă trec în prafuri.

Arsenul, As_2O_3 și As_2S_3 au presiuni mari de vapori în condițiile din turnul de reacție (fig. 1 și 2) și ca atare se volatilizează cu o pondere foarte mare; aproape în întregime As_2O_3 trece în filtrul electrostatic ($300^\circ C$).

Arsenopirita ($FeAsS$) dacă se prezintă în concentrat se disociază foarte puternic avînd o tensiune de disociere mare (peste 1 at) (fig. 2).

Concentrația As în prafuri se mărește la creșterea temperaturii în turnul de reacție și se micșorează la creșterea conținutului de Cu din mată.

În timpul răcirii gazelor în prafurile condensate se pot forma arse-
nații de Fe și de Cu.

Bismutul trece în mare măsură în prafuri (peste 90%) conform datelor din fig. 1 și fig. 2; după datele diagramelor se poate aprecia că inițial are loc procesul de disociere urmat apoi de volatilizarea bismu-
tului.

SeO₂ are o tensiune de vapori ridicată determinând trecerea sa în gaze chiar de la suprafața zgurii în special la creșterea temperaturii.

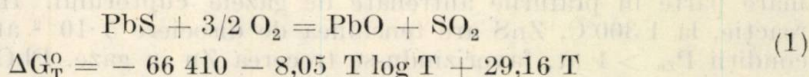
Stibiul sub formă de Sb₂O₃ și Sb₂S₃, se poate volatiliza trecând în prafuri (fig. 1 și 2), aceste combinații fiind caracterizate prin tensiuni mari de vapori.

Trecerea Au și Ag în prafuri se datorește antrenărilor mecanice de sarjă de către gaze, procesul fiind mai intens în mediu puternic oxidant. Prin urmare, trecerea unor elemente și compuși în prafuri este condițio-
nată de temperatura și regimul hidraulic din turnul de reacție, compo-
ziția chimică a încărcăturii și a produselor topirii, de interacțiunile care au loc între componente și de gradul de oxidare din zonele de reacție.

2. Interacțiunile dintre principalii componenți ai prafurilor. Viteza proceselor chimice de schimb în sistemele heterogene, care au loc în cuptorul Outkompu este considerabil influențată de o serie de factori: temperatura de lucru, termodinamica și cinetica reacțiilor din sistemul Me-S-O, regimul hidraulic al cuptorului, mărimea suprafeței fazelor care reacționează, regimul de funcționare a arzătorului de concentrat care imprimă caracterul și viteza curenților predominanți în faza gazoasă.

Analizând presiunile de vapori ale oxizilor, sulfurilor și metalelor în funcție de temperatură, se constată că în atmosferă oxidantă concen-
trația Zn în faza gazoasă este mai mică decât a Pb, deoarece PbO este mai volatil decât ZnO: $P_{PbO} = 760$ mm la 1 500°C, iar $P_{ZnO} = 760$ mm la 1 900°C.

În prezența O₂ din gaze, PbS se poate oxida cu formarea PbO conform reacției:



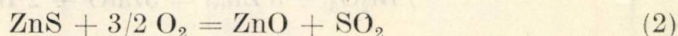
Oxidul de plumb rezultat, având o tensiune de vapori mare în condi-
țiile de temperatură realizate în instalația Outokumpu, va trece intens în faza gazoasă. Gradul de volatilizare al PbO se poate aprecia pe baza dependenței de temperatură a tensiunii sale de vapori:

$$\log P_{PbO} = -\frac{13\,480}{T} - 0,92 \log T - 0,35 \cdot 10^{-3} T + 14,36 \quad (298 - 1\,158^\circ\text{K})$$

$$\log P_{PbO} = -\frac{13\,310}{T} - 2,77 \log T + 19,47 \quad (1\,158 - 1\,743^\circ\text{K})$$

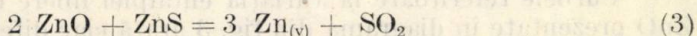
Pentru $t = 1\,000^\circ\text{C}$; $P_{\text{PbO}} = 2,6 \text{ mm Hg}$, iar la $t = 1\,200^\circ\text{C}$, $P_{\text{PbO}} = 45,5 \text{ mm Hg}$.

Sulfura de zinc prezentă în șarjă are o tensiune de vapori destul de scăzută ($135,5 \text{ mm Hg}$ la $1\,700^\circ\text{C}$), astfel încât prezența sa în prafurile volatile se poate explica nu pe baza volatilizării ci datorită desfășurării unor reacții chimice în cuptorul Outokumpu și în curentul de gaze ce părăsesc agregatul. Deși ZnS aparține sulfurilor greu oxidabile, în condițiile de temperatură existente în cuptor ea se oxidează la ZnO , temperatura de aprindere ($550\text{--}650^\circ\text{C}$) fiind funcție de granulația materialului.



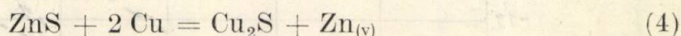
$$\Delta G_0^T = -93\,940 + 4,58 T \log T - 1,05 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,2 \cdot 10^5 T^{-1} - 52,29 T.$$

În condițiile procesului de topire în suspensie ZnO poate reacționa cu ZnS rezultând $\text{Zn}_{(\text{v})}$; la $1\,400^\circ\text{C}$, $P_{\text{Zn}} = 4 \text{ at}$:

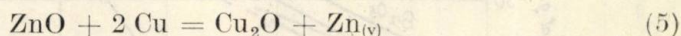


$$\Delta G_0^T = 252\,200 + 22,58 T \log T + 0,6 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,6 \cdot 10^5 T^{-2} - 114,3 T.$$

Zincul metalic sub formă de vapori poate rezulta și din următoarele reacții:

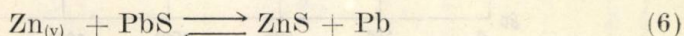


$$\Delta G_T^0 = 54\,570 - 40,19 T; \Delta G_T^0 = 0, \text{ pentru } t = 1\,085^\circ\text{C}.$$

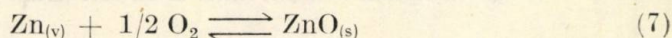


$$\Delta G_T^0 = 75\,370 - 34,28 T; \Delta G_T^0 = 0, \text{ pentru } t = 1\,925^\circ\text{C}.$$

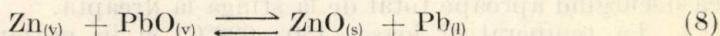
Caracterul oxidant al atmosferei cuptorului, prezența în gaze a PbS , PbO , As_4O_6 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , condiționează instabilitatea termodinamică a vaporilor de zinc care participă la reacțiile:



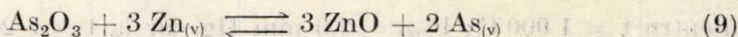
$$\Delta G_T^0 = -19\,810 - 8,05 T \log T + 36,67 T.$$



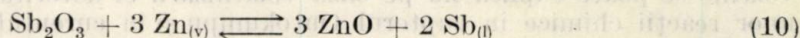
$$\Delta G_T^0 = -115\,380 - 6 T \log T - 0,55 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,6 \cdot 10^5 T^{-1} + 20,67 T.$$



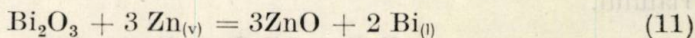
$$\Delta G_T^0 = -64\,058 + 0,22 T \log T - 0,25 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,05 \cdot 10^5 T^{-1} - 21,03 T.$$



$$\Delta G_T^0 = -186\,600 - 17,3 T \log T - 2,2 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,2 \cdot 10^5 T^{-1} + 9,21 T.$$



$$\Delta G_T^0 = -179\,531 + 1,77 T \log T - 1,85 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,2 \cdot 10^5 T^{-1} - 59,69 T.$$



$$\Delta G_T^0 = -204\,862 + 0,62 T \log T - 1,845 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,21 \cdot 10^5 T^{-1} - 64,29 T.$$

Curbele referitoare la variația entalpiei libere de formare a PbO și ZnO prezentate în diagrama din fig. 3 arată clar diferența existentă între afinitățile normale ale Pb și Zn față de oxigen; pînă la $T \approx 2\,000^\circ\text{K}$ reacția (8) se va desfășura în sensul formării ZnO care este mai stabil decît PbO.

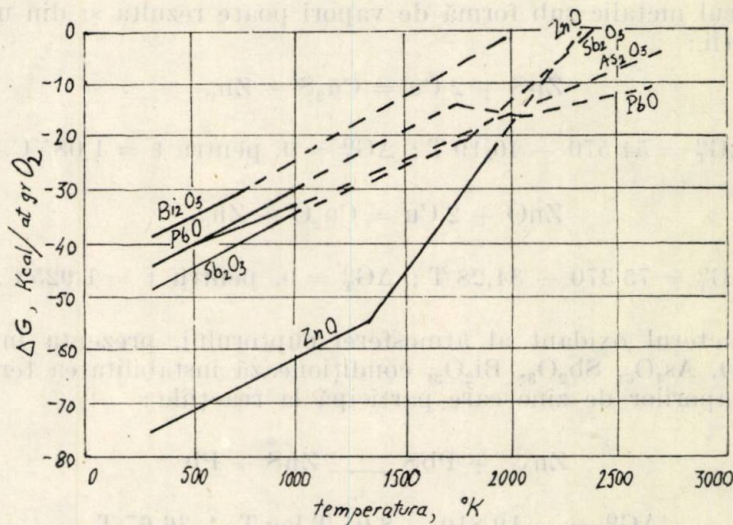
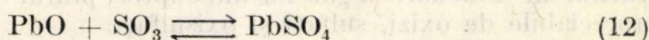


Fig. 3. Variația entalpiei libere de formare (ΔG_T^0) a unor oxizi.

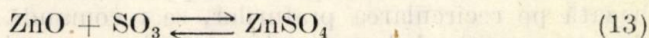
Pînă la $1\,900^\circ\text{K}$, reacțiile (9) — (10) decurg energetic de la stînga spre dreapta cu formarea ZnO (fig. 3). Reacția (11) este practic ireversibilă, ea decurgînd aproape total de la stînga la dreapta.

La temperaturi joase ($450\text{--}600^\circ\text{C}$) și în prezența unui conținut ridicat de SO_2 și O_2 în produsele gazoase este posibilă formarea sulfatilor; formarea lor este favorizată de prezența diferiților catalizatori (Fe_2O_3 , CuO , Cu_2O , ZnO , pereții fierbinți ai cuptorului).

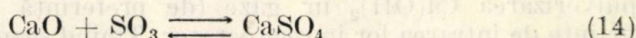
În aceste condiții este posibilă formarea PbSO_4 , ZnSO_4 și CaSO_4 , ca rezultat al reacțiilor dintre oxizi și SO_3 :



$$\Delta G_T^\circ = -75\,050 + 45,2\,T$$

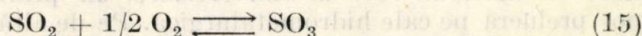


$$\Delta G_{1\,273}^\circ = -8\,000 \text{ cal}$$



$$\Delta G_T = -75\,137 + 44,1\,T$$

Formarea sulfatilor presupune mai întâi prezența SO_3 în sistem datorită reacției:



și apoi reacția dintre oxidul metalului și SO_3 .

Dependența de temperatură a constantei de echilibru a reacției (15):

$$\log K_{P(15)} = \frac{5\,186,5}{T} + 0,616 \log T - 6,757\,T.$$

dovedește instabilitatea anhidridei sulfurice la temperaturi înalte, disocierea acesteia fiind aproape completă la $1\,000^\circ\text{C}$.

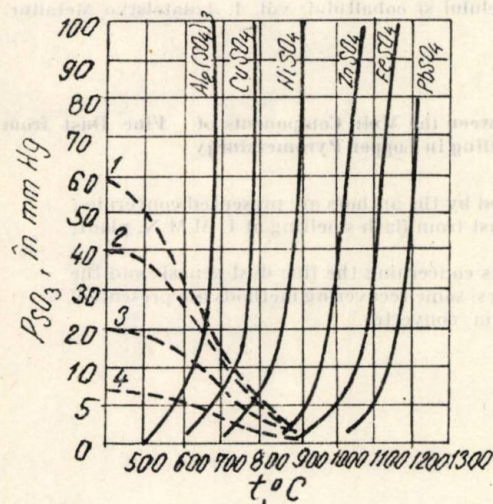


Fig. 4. Condițiile de formare și de descompunere a sulfatilor:

1 - 10,1% SO_2 + 5,05% O_2 ; 2 - 7,0% SO_2 + 10,0% O_2 ; 3 - 4,0% SO_2 + 14,6% O_2 ; 4 - 2,0% SO_2 + 18,0% O_2 .

În diagrama din fig. 4 sînt prezentate condițiile de formare și disociere a unor sulfati în prezența unui anumit procent de SO_2 și O_2 în gazele de prăjire; în aceste condiții, sulfatii de zinc și de plumb sînt stabili pînă la cca. 900°C .

Apariția cantităților mari de prafuri la topirea în suspensie a concentratelor cuproase ($\sim 10\%$ din șarjă) are o serie de implicații care pot fi privite sub două aspecte: funcțional și ecologic. Neajunsurile legate de aspectul funcțional se referă în mod deosebit la depunerea prafului în cazanul recuperator și în preîncălzitorul de aer, ceea ce conduce la creșterea consumului de combustibil, eroziunea accentuată a materialelor refractare, producerea de lipituri

pe vatra cuptorului, micșorarea productivității agregatului de topire, etc. Pe de altă parte, din cauza conținutului ridicat de agent oxidant din turnul de evacuare a gazelor din cuptor, praful volatil conține cantități apreciabile de oxizi, sulfuri și oxisulfuri.

Ținând seama de compoziția chimică și mineralogică a acestor prafuri și de efectele dăunătoare pe care le produc, în cazul variantei de prelucrare bazată pe recircularea prafurilor, se recomandă ca ele să fie introduse direct în cuptorul de topire la capătul opus vetrei — lângă turn; de asemenea, pentru creșterea refractarității prafului volatil se recomandă pulverizarea Ca(OH)_2 în gaze (de preferință în turnul de evacuare) înainte de intrarea lor în recuperator. Ținând seama de compoziția chimică a acestor prafuri (tab. 1) pentru recuperarea maximă a elementelor utile și pentru stabilirea unei tehnologii optime se impune prelucrarea acestora separat. Prafurile de la cazanul recuperator, depunerile din preîncălzitor și lipiturile din turn după o prealabilă măcinare și peletizare se pot introduce ca material rece la convertizare, iar prafulurile din electrofiltru se pot prelucra pe cale hidrometalurgică. Pe de altă parte, ținându-se seama de progresul tehnic realizat pe plan mondial în pirometalurgia cuprului în legătură cu prelucrarea directă a concentratelor se impune stabilirea unei astfel de tehnologii care să asigure valorificarea maximă a elementelor utile.

BIBLIOGRAFIE

1. Oprea, Fl.: Teoria proceselor metalurgice — Metale neferoase, Editura didactică și pedagogică — București — 1966.
2. Ruddle, R. W.: The physical chemistry of copper smelting, London, 1953.
3. Smirnov, V. I.: Metalurgia cuprului, nichelului și cobaltului, vol. I, Izdatelstvo Metallurgiya, Moscova 1965.

The Nature and Interactions between the Main Components of Flue Dust from Flash Smelting in Copper Pyrometalurgy

In this paper some results obtained by the authors are presented concerning metals recovering (Cu, Pb, Zn) in flue dust from flash smelting at U.M.M.N. plant, Baia Mare.

Starting with some considerations concerning the flue dust genesis and the components interactions thermodynamics, some recovering methods are presented, e.g. peletizing and direct recovering in converter.

C.Z. : 622.765
621.928,5

CONDUCEREA OPTIMALĂ A PROCESULUI DE FLOTAȚIE A MINEREURILOR COMPLEXE POLIMETALICE

LUCIA TOCACI *

În lucrare sînt investigate posibilitățile de conducere a procesului industrial de flotație a minereurilor complexe polimetalice pentru realizarea unor indicatori tehnico-economici optimi. Procesul de flotație este analizat ca obiect al modelării matematice și se propun ca funcții de performanță ale flotației extracția de metal în concentrat și conținutul metalic în sterilul flotației; prima de funcții se maximizează iar cea de a doua se minimizează.

1. Considerații.

Pentru minereuri complexe polimetalice stabilirea unei variante optime de valorificare este dificilă datorită complexității compoziției chimico — mineralogice care determină uneori imposibilitatea separării economice a componentilor utili în faza de preparare sau în faza metalurgică. În obținerea unor concentrate cu conținuturi metalice cît mai ridicate, cu pierderi minime și avatâjos economic, studiul tehnologiei de preparare este de o deosebită importanță. În general, tehnologia de preparare urmărește : separarea sulfurilor de mineralele de gangă, separarea mineralelor de plumb și cupru de cele de zinc, eliminarea posibilităților de trecere a piritei în concentratul Pb—Zn și extragerea ei într-un concentrat individual, extragerea aurului, argintului și a altor minerale însoțitoare.

Realizarea acestor obiective este posibilă prin utilizarea flotației, în variante ca : flotația colectivă a sulfurilor, flotația selectivă succesivă, flotația colectivă și separarea selectivă parțială din concentratul colectiv etc.

Tehnologiile de flotație a minereurilor complexe polimetalice au evoluat continuu, ținînd cont de o serie de factori, ca : valoarea economică a minereului, conținutul lui metalic, flotabilitatea, condițiile de calitate impuse concentratelor pentru randamente superioare în metalurgie etc. În ultimă instanță perfecționarea flotației urmărește obținerea unei extracții metalice maxime, funcție de performanță a procesului de flotație.

În lucrare sînt investigate posibilitățile de conducere a procesului industrial de flotație în vederea realizării unor indicatori tehnico-economici optimi, punctîndu-se cîteva aspecte mai importante care demonstrează existența unor premise justificate și sigure de utilizare, control și conducere a procesului industrial de flotație în general și a minereurilor complexe polimetalice în particular.

Manuscris predat redacției la data de 11 septembrie 1979

* Șef lucrări dr. ing. Catedra Metalurgia metalelor neferoase

2. Procesul de flotație analizat ca obiect al modelării matematice

În principiu, obiectivul urmărit prin conducerea unui proces multi-variabil complex cum este cel de flotație este de a realiza în mod economic o performanță superioară a procesului. Este necesar ca o conducere ideală să ia în considerare interacțiunile semnificative dintre variabilele procesului, aplicind acțiunea de conducere ce se va concretiza în performanța optimă a procesului.

Realizarea conducerii optimale este dificilă datorită unor perturbări care deranjează în mod continuu procesul. Procesul de flotație poate decurge fără nici o intervenție în condițiile optime stabilite anterior, dar la apariția unor perturbații (conținutul de metal din alimentare, proprietățile de flotație a substanței minerale utile, etc.) este necesar să se opereze anumite schimbări în proces (în sensul reglării regimului de reactivi, de exemplu).

Conducerea optimală se realizează de obicei indirect, cu ajutorul unui model matematic al sistemului. Metodele de optimizare bazate pe modele matematice oferă avantaje majore față de metodele directe, existind posibilitatea optimizării rapide prin simulare pe calculator, chiar pentru procese cu număr mare de variabile, cum este flotația.

Din punct de vedere a conducerii, procesul de flotație a minereurilor complexe polimetalice poate fi considerat ca un sistem multivariabil, cu variabile de intrare (independente) și de ieșire (dependente).

Analiza procesului de flotație evidențiază posibilitatea grupării variabilelor în variabile independente, necomandate și comandate și variabile dependente, de performanță și intermediare.

Variabilele independente necomandate (variabilele de perturbație) influențează procesul dar nu pot fi comandate direct de operator, valorile lor fiind determinate de agenți din afara procesului. Perturbațiile generează problema conducerii.

Pentru procesul de flotație a minereurilor complexe polimetalice se pot considera o serie de perturbații, legate de materia primă, mediul ambiant, starea utilajului și factorii economici, și anume: conținutul metalic al minereului original (Cu, Pb, Zn etc.); granulația minereului original; gradul de oxidare a mineralelor utile (influențând direct flotabilitatea); caracteristicile mineralelor de gangă; compoziția și temperatura apei utilizate; gradul de uzură a utilajelor instalației; factorii economici (costul materiei prime și a produselor finite).

Deși perturbațiile majore legate de sursa de materii prime pot fi atenuate de reglările efectuate în etapele anterioare de prelucrare, ele persistă la flotație și pot fi suficient de semnificative pentru justificarea acțiunii de conducere optimă.

Practic nu este posibilă identificarea tuturor variabilelor de perturbație ale flotației și nici măsurarea lor; într-un model matematic vor fi cuprinse numai perturbațiile cu influență majoră.

Variabilele independente comandate — pot fi influențate de către operator pentru compensarea efectelor perturbațiilor necomandate. Pentru flotație se pot considera ca variabile independente comandate: granulometria minereului măcinat (prin reglarea procesului de măcinare — clasare); caracteristicile turburelii alimentate (densitate, pH), proporția

de reactivi față de cantitatea de minereu, aeratia tulburelii, tipul și forma schemei de flotație, timpul de staționare a tulburelii în circuitul de flotație etc.

Variabilele dependente intervin în modelul matematic direct legate de performanța procesului sau apar ca variabile intermediare ce reflectă indirect funcționarea procesului. Ele pot fi :

— *de performanță* — și pentru flotație se consideră conținuturile de metal în concentrat și în steril (Cu, Pb, Zn), conținut de metal nedorit într-un concentrat (de ex. conținut de Pb și Zn în concentratul de cupru), extracție în greutate, extracție de metal în concentrat, randament de flotație, performanța economică (beneficiu, cost, productivitate); și,
— *intermediare* — densitatea spumei de flotație, densitatea tulburelii sterile, concentrația reziduală de reactivi etc.

Vitezele de flotație și deci procesul de flotație depind în final de variabilele de perturbație și de variabilele comandabile.

Este evidentă dificultatea stabilirii unor corelații precise între un număr atât de mare de variabile. Pentru conducerea cu calculator este necesar un model matematic predictiv care să stabilească legătura dintre variabilele dependente și independente ale procesului și să permită estimarea răspunsului procesului la modificarea variabilelor de la intrare.

Numărul de ecuații necesare în modelul predictiv depinde de scopul modelului; în mod normal pentru fiecare variabilă dependentă este necesară cite o ecuație (inclusiv pentru variabilele intermediare). Ar rezulta astfel un model dificil de utilizat. Din acest motiv este necesar ca într-o primă etapă să se considere doar variabilele dependente semnificative, importantă decisivă avînd funcția de performanță a procesului respectiv, exprimată în funcție de principalele variabile independente (comandate sau necomandate).

Pentru un anumit proces, funcția de performanță poate fi scrisă :

$$y = f(X_{Ci} \ Y_{Nj}) \quad (1)$$

în care : y este variabila dependentă semnificativă (performanța);

X_{Ci} — variabilele independente de comandă considerate ($i = 1 \dots n$);

Y_{Nj} — variabilele independente necomandate (perturbațiile) considerate determinate ($j = 1 \dots n$).

Date fiind condițiile de calitate impuse materiilor prime pentru metalurgia extractivă, obiectivul principal al procesului de concentrare prin flotație este realizarea unor extracții metalice cit mai mari. Ținînd cont și de faptul că, spre deosebire de alte procese industriale, componentul util rezidual din sterilele flotației se pierde în majoritatea cazurilor (este de dorit o valoare minimă a conținutului de metal util în sterilele flotației), este evident că o extracție maximă de metal în concentrat corespunde și unui beneficiu maxim.

Din aceste considerente se impun ca funcții de performanță a procesului de flotație extracția de metal în concentrat și conținutul metalic în

sterilul flotației; prima din funcții se maximizează, iar cea de a doua se minimizează.

3. Algoritmi de conducere optimală

Utilizarea metodelor de conducere optimală a procesului de flotație în scopul optimizării lui, presupune, așa cum s-a precizat, utilizarea unor modele ale procesului reprezentate în cazul cel mai simplu prin ecuații de legătură statică între mărimile de la ieșire și intrare. Verificarea algoritmilor de conducere a unui proces tehnologic complex cum este flotația, este foarte laborioasă și în cazul unei conduceri neoptime duce la pierderi importante; este deci necesară transferarea acestor probleme pe un model matematic al procesului.

Pentru obținerea unor concluzii obiective asupra eficienței algoritmilor sistemelor de conducere este necesar ca modelul să reflecte caracteristicile de bază ale procesului de flotație. Stabilirea modelelor matematice ale procesului de flotație pentru diferite instalații indică existența unor proprietăți comune ale ecuațiilor și modificarea coeficienților ecuațiilor într-o gamă relativ îngustă, cu condiția măsurării variabilelor în unități normate (relative) [2].

Există în prezent metode speciale de culegere și elaborare a datelor pentru obținerea ecuațiilor de legătură a procesului de flotație [3]:

- metoda analizei prin corelație și regresie a datelor culese; ecuațiile obținute astfel au însă o precizie redusă, cu o dispersie de 70—80%;
- metoda planificării experimentului — mai precisă, dar care nu permite stabilizarea parametrilor de intrare la anumite nivele;
- metoda planificării evolutive, care conduce la rezultate bune doar după câteva cicluri și precizia nu depășește precizia ecuațiilor de corelație;
- metoda anchetei — simplă și cu rezultate corecte, cu precizie egală cu cea a analizei rapide. Este utilizată pentru obținerea rapidă a ecuațiilor pentru studierea caracteristicilor procesului sau pentru obținerea unui model de referință în cadrul sistemelor de conducere automată (autoadaptive).

Analiza modelelor existente arată că indicatorii calitativi ai procesului de flotație pot fi descriși în modele cu precizie suficientă prin ecuații de gradul II; ecuațiile de legătură indicate au fost obținute, în majoritate, prin metoda anchetei.

Erorile de prezicere a funcțiilor considerate (extracție de metal în concentrat, conținut de metal în concentrat sau în steril) sînt dependente de precizia măsurării parametrilor necesari în calculul și de caracteristicile dinamice ale procesului; precizia este influențată de parametrii necontrolabili și perturbațiile procesului.

În urma verificării diferiților algoritmi de conducere se poate construi un model universal al flotației minereurilor polimetalice, concluziile asupra posibilităților de lucru ale algoritmilor fiind valabile pentru toate flotațiile polimetalice [4].

La baza modelului stă ecuația de legătură a indicatorilor calitativi ai procesului de flotație, cu forma generală :

$$K = \sum_{i=1}^n (a_i x_i + b_i x_i^2) + \sum_{j=1}^m (c_j y_j + d_j y_j^2) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m e_{ij} x_i y_j + K_0 \quad (2)$$

în care K este mărimea indicatorului calitativ al procesului de flotație ;

x_i, y_i — parametrii necontrolabili, respectiv controlabili ;

n, m — numărul parametrilor necontrolabili, respectiv controlabili ;

a, b, c, d, e — coeficienții modelului ;

K_0 — termenul liber al ecuației.

Pentru apropierea modelului de procesul real, este necesară modificarea în timp în mod determinat, a mărimilor de intrare, ținând cont de dinamica procesului, influența perturbațiilor și deriva caracteristicilor procesului.

În formă finală, modelul este :

$$K(t, \tau, T) = \left\{ \sum_{i=1}^n [a_{i(t)} x_{i(t)} + b_{i(t)} x_{i(t)}^2] + \sum_{j=1}^m [c_{j(t)} y_{j(t)} + d_{j(t)} y_{j(t)}^2] + \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m e_{ij(t)} \cdot x_{i(t)} \cdot y_{j(t)} \right\} f(\tau, T) + K_{0(t)} + \Delta K_{d(t)} + \Delta K_{\pi(t)} \quad (3)$$

în care t este timpul curent ;

τ — întârzierea obiectului ;

T — constanta de timp a obiectului ;

$K_{d(t)}$ — mărimea perturbațiilor de joasă frecvență (deriva) ;

$K_{\pi(t)}$ — mărimea perturbațiilor de înaltă frecvență.

Pentru stabilirea valorilor în timp ale parametrilor necontrolabili se studiază caracteristicile principalilor parametri ai flotației prelucrând datele obținute asupra parametrilor de bază : conținut de metal în alimentare, productivitate în minereu, densitatea turburelii, conținutul fracțiunii — 0,074 mm în turbureală. Verificarea legii de distribuție dă pentru toți parametrii valori apropiate de normală [4].

Analiza în timp a caracteristicilor dinamice permite calculul funcțiilor de autocorelație ;

$$R_x(\tau) = \frac{1}{T - \tau} \sum_{\tau=0}^{T-\tau} x_{(t)} x_{(t+\tau)} \Delta \tau \quad (4)$$

unde T este durata de cercetare ;

t — timpul curent ;

$x_{(t)}$ — valoarea parametrilor necontrolabili în momentul t ;

$x_{(t+\tau)}$ — valoarea parametrilor necontrolabili în momentul $t + \tau$.

Densitatea spectrală se determină cu relația :

$$S(\omega) = \frac{1}{\pi} \sum_{\tau=0}^{\tau_c} R(\tau) \cos \omega \tau \Delta \tau \quad (5)$$

în care τ_c este durata corespunzătoare micșorării funcției de autocorelație la $R(\omega_{med}^2) \leq 0,05 R(\tau)$;

ω — frecvența, în Hz ;

$\Delta \tau$ — pasul de integrare, în s.

Determinînd frecvența de tăiere din condiția $S(\omega_c) < 0,05 S(\omega)$ se obține spectrul parametrilor necontrolabili.

Parametrii necontrolabili pe model trebuie să fie reprezentați de o funcție aleatoare cu o distribuție normală caracterizată prin spectrul de frecvență $0 - \omega_c$.

Pentru $x_{i(t)} \leq x'_{i \min}$ se utilizează relația :

$$x_{i(t)} = \int_{t_1}^{t_2} (x_{i1} + x_{i2}) dt + x_{i0} \quad (6)$$

iar pentru $x_{i(t)} \geq x'_{i \max}$, se utilizează relația :

$$x_{i(t)} = \int_{t_1}^{t_2} (x_{i1} - x_{i2}) dt + x_{i0} \quad (7)$$

în care : x_{i0} este valoarea medie a parametrului necontrolabil ;

— $\Delta x_i \leq x_{i0} \leq + \Delta x_i$ — componenta aleatoare a parametrului ce dă eroarea măsurării sale ; Δx_i fiind eroarea maximă a măsurării parametrului necontrolabil ;

$a \leq x_{i2} \leq b$ — incrementul aleator al parametrului necontrolabil, dat în limitele :

$$a = \frac{(x_{i \max} - x_{i \min}) \omega_{\min}}{\pi} ;$$

$$b = \frac{(x_{i \max} - x_{i \min}) \omega_{\min}}{\pi} ;$$

$x_{i\max}$ și $x_{i\min}$ fiind valorile maximă și minimă a parametrului necontrolabil:

$x'_{i\max}$, $x'_{i\min}$ — elementele alese aleator, normal distribuite în intervalul $[x_{i\min}, x_{i\max}]$, după trecere parametrului necontrolabil la extremul următor.

Proprietățile dinamice ale procesului de flotație ca obiect al reglării se realizează în modele prin produsul funcției pondere, dată prin aproximare cu o familie de segmente. Deriva caracteristicilor procesului se obține în model modificând cu viteză determinată termenii liberi și coeficienții ecuației modelului.

Modelarea perturbațiilor se face cu aceeași metodă, cu limitarea în spectru și în valoarea maximă.

Modelul considerat și posibilitatea sa de realizare pe calculator numeric pot fi utilizate la studiul eficacității algoritmilor sistemelor de conducere a procesului de flotație.

4. Posibilități de realizare practică a conducerii optime a procesului de flotație

Din datele prezentate, rezultă că un model matematic general valabil pentru descrierea oricărui proces real de flotație va fi deosebit de complex datorită numărului mare de variabile ce influențează procesul.

În cazul unei instalații existente, problema se simplifică considerabil, dacă se pornește de la următoarele premise:

- circuitul de flotație în care se desfășoară procesul se găsește în funcțiune (se impune conducerea, nu proiectarea procesului) și ca urmare caracteristicile utilajului (volum celule, număr celule, tip, funcționare) rămân neschimbate și vor fi considerate ca parametri constanți în model;

- finețea de măcinare (gradul de dezasociere a utilului) și densitatea turburelii vor fi menținute constante în alimentarea flotației prin reglarea anterioară a procesului de măcinare — clasare;

- debitul de minereu și respectiv debitul de turbureală din alimentarea flotației sînt parametri constanți.

Din aceste motive sînt de așteptat doar următoarele perturbații (variabile necontrolabile):

- debitul de minerale utile din alimentare (parametru variabil permanent ca urmare a variației aleatoare a conținuturilor de minerale utile sau metale din minereu;

- flotabilitatea mineralelor utile, noțiune oarecum abstractă determinată de natura și compoziția minereului.

Variabilele de comandă ce pot fi reglate pentru realizarea performanței și a compensării perturbațiilor vor fi următoarele:

- regimul de reactivi (proportia de reactivi față de cantitatea de util);

- tipul și forma schemei de flotație adoptată;

- timpul de staționare a turburelii în circuitul de flotație, etc.

Stadiul actual al cunoștințelor teoretice și practice privind procesul de flotație și realizările de aparatură automată de măsurare, control și

reglare, permit corelarea consumurilor specifice de reactivi (variabile reactivi (variabile funcție de debitul de util) în raport cu conținuturile metalice din minereul brut.

Consumurile specifice de reactivi pot fi reglate în funcție de conținuturile metalice din minereul brut alimentat în circuitul de flotație considerat, prin :

- urmărirea directă continuă a debitului de mineral util (respectiv măsurarea debitului și densității turburelii și a conținutului de metal) sau,
- urmărirea continuă a cantității reziduale de reactivi în turbureala evacuată în ultima celulă a circuitului considerat (între conținutul de mineral util din unitatea de volum de turbureală și concentrația reziduală de reactivi există o strînsă interdependență).

Considerînd procesul de flotație a unui minereu polimetalic, pentru o anumită stare (S_1) a proprietăților de flotație a mineralelor utile și pentru condițiile de funcționare impuse ale circuitului respectiv, corespund anumite valori ale extracțiilor de metal.

Presupunînd apariția unor perturbații ale proprietăților de flotație, starea sistemului se schimbă (S_2) și pentru obținerea unor valori maxime ale extracțiilor metalice se impun alte condiții de flotație. În acest caz problema conducerii optime constă în esență în sesizarea schimbărilor stării sistemului și în reglarea parametrilor flotației la valori optime pentru a realiza performanța maximă posibilă.

Caracteristicile de flotație ale mineralelor pentru un anumit regim de reactivi pot fi apreciate prin parametrii [5] :

ψ — extracția maximă posibilă de substanță utilă.

K_z — constanta vitezei de flotație.

Pentru un circuit format din n celule în serie, extracția de metal în concentrat m este :

$$m = \sum_{i=1}^n B_i \left[1 - \frac{q}{K_z b_i} \ln \left(1 + \frac{b_i k_z}{q} \right) \right] \quad (8)$$

în care : B_i și b_i sînt expresii, funcții de parametrii f, r, q, n , caracteristici funcționării în flux continuu.

Se poate aprecia că :

$$m = F(\psi, K_z, f, r, q, n), \quad (9)$$

în care parametrii f, r, q, n sînt constanți pentru același circuit de flotație și aceleași condiții de funcționare.

Problema optimizării pusă anterior în cazul schimbării stării sistemului de flotație, poate fi enunțată în acest context ca fiind stabilirea și reglarea parametrilor, atunci cînd din starea S_1 definită de ψ_1 și K_{z_1} se trece la starea S_2 definită de ψ_2 și K_{z_2} .

În cazul conducerii optime a procesului de flotație a unui minereu polimetalic complex se va impune stabilirea, pe baza unor ample date de cercetare și interpretări statistice ale corelațiilor $m_i = F(\psi, K_z, \dots)$ pentru cît mai multe stări posibile ale sistemului, urmînd ca pentru schim-

bările de stare sesizate să se procedeze la schimbarea corespunzătoare a variabilelor de comandă stabilite.

Conducerea optimă se poate realiza cu precizie și rapiditate prin utilizarea calculatoarelor electronice de proces. Pentru flotatie este posibilă conducerea cu calculator analogic sau numeric. Avantajul vitezei de calcul ridicate a calculatorului analogic nu este esențial pentru procesul de flotatie ai cărui parametri variază relativ lent; flexibilitatea și precizia reduse creează dificultăți în optimizarea modelului. Este motivul pentru care este preferată automatizarea procesului de flotatie cu calculator numeric, ce poate realiza funcțiuni de supraveghere, înregistrare, reglare, indicare numerică, calcul și optimizare.

O schemă [6] bloc funcțională a unei instalații de automatizare utilizabilă pentru flotatie minereurilor complexe polimetalice este dată în figura 1.

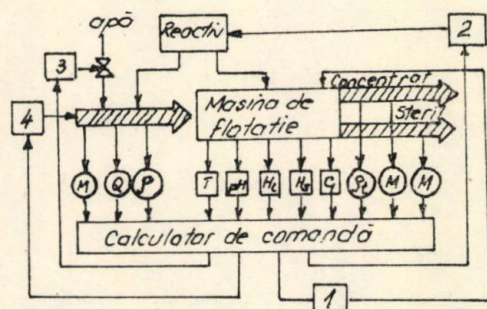


Fig. 1. Schema bloc funcțională a instalației de automatizare a flotației minereurilor complexe: 1, 3 — regulatoare de densitate; 2 — regulator dozare reactivi; 4 — regulator de temperatură; M, Q, ρ — traductoare pentru conținutul metalic, debit, densitate; T, pH, H, Cr — traductoare pentru temperatură, pH, nivel, concentrație de reactivi.

Pentru o instalație de automatizare se poate utiliza în mod avantajos mașina de control centralizat cu calculator MCC-100 produsă de FEA București.

BIBLIOGRAFIE

1. Savas, E. S.: Conducerea cu calculatoare a proceselor industriale. Editura tehnică, București, 1969.
2. Efremov, V. N., Kozin, V. Z.: Proverka adekvatnosti statisticeskoi model flotații. Tsvetnie metalli, nr. 8, 1969.
3. Kozin, V. Z., Blinov, E. E.: Anketnii metod polucenia uravnenii sviazi proțessa flotații. Gornii Jurnal, nr. 7, 1969.
4. Miakișev, V. L.: Model flotaționogo proțessa dlia issledovania sistem avtomaticescogo upravlenia. Gornii Jurnal, nr. 6, 1971.
5. Huber Panu, I.: Unter suchungen über die gültigkeit einiger Gleichungen der Flotation, Rev. de Metalurgie, nr. 2, 1970.
6. Trop, A. E., Kozin, V. Z.: Avtomatizația obogatitelnih fabrik, Nedra, Moskva, 1970.

Optimated Directing of the Flotation Process of Polymetallic Ores

The present paper reveals some possibilities to direct the industrial flotation process of polymetallic ores so as to reach optimated economic performances. The flotation process is taken as subjects of mathematical modelling while the extraction of metal into the concentrate and the contents of the metals in the wastes are proposed as functions of performance. The first of the two functions maximizes while the second minimizes.

CUPRINSUL SERIEI CHIMIE-METALURGIE PE ANUL 1979

MATEMATICĂ

- Ana Niță. Comportarea ultrasunetelor de module, prin trecerea la fracții, nr. 1 pag. 3–5.
 Constantina Dicu. Proprietăți ale varietății pseudo-Riemanniene (TM, $G = g^{C-} - g^{D-} - g^{V}$), construită peste varietatea Riemanniana (M, g), nr. 2 pag. 3–8
 Gh. Budianu. Asupra legii logaritmului iterat pentru sume de vectori aleatori, nr. 3, pag. 3–9.
 P. Balea. Asupra conceptului de populație aleatoare, nr. 4, pag. 3–12.

FIZICĂ

- Luminița Daniello, D. Iordache, I. M. Popescu, C. Cristescu. Scăderea fotoindusă a permeabilității magnetice la ferite de mangan nr. 2, pag. 9–12.
 Paraschiva Volatie. Studiul optic al anizotropiei polarizabilității moleculare, nr. 2, pag. 13–23.
 Cornelia Moșoc, E. Sofron, Iuliana Cuculescu, Maria Honciuc, R. Iorgulescu, P. Popovici, D. A. Petrescu. Utilizarea cristalelor lichide în testarea unor tranzistoare de putere, nr. 3, pag. 9–14
 I. Petre, C. Cioacă. Calculul corecției de ordinul doi la energie în cadrul efectului Stark, nr. 3, pag. 15–18
 Iuliana Cuculescu. Electro-Optical Properties of two Binary Cholesteric Mixtures, nr. 4 pag. 13–19.
 C. Florea. Problema Euler pentru cristale lichide nematice, nr. 4, pag. 21–32.

CHIMIE

- Rodica Vilcu, Alexandrina Simion. Studiul ultrasonic al sistemelor toluen + alcool etilic și metilciclohexan + alcool etilic, nr. 1, pag. 7–14.
 Vasilica Croitoru, Mihaela Iliescu. Determinarea spectrofotometrică a polimerilor de tip VAMA și de tip Q utilizând ca reactiv hematoxilina, nr. 1, pag. 15–18
 D. Oancea, V. Goșa, Domina Popescu, R. H. Schuster, N. I. Ionescu. Influența adaosului de hidroperoxid de t-butil asupra sistemului vinilacetilenă-oxigen-azot, nr. 1, pag. 19–22.
 V. David, S. Moldoveanu. Studiul caracterizării picurilor cromatografice cu ajutorul funcțiilor analitice, nr. 1, pag. 23–29.
 Elena Jercan, Cristina Mușat. Separări cu schimbători de ioni în prezența agenților de complexare. V. Studiu comparativ asupra fixării unor complexonați metalici de rășini cationice, nr. 2, pag. 25–29.
 Adalgiza Stratulă Ciobanu, Doina Verdeț Dinu, N. Dinu. Compuși de incluziune ai tioureei cu cetone ciclice, nr. 2, pag. 31–34.
 Maria Negoiu, Lidia Paruta. Combinații complexe ale Au(I) cu fosfine și stibine terțiare, nr. 2, pag. 35–41.
 Florica Bărbulescu, Elena Constantinescu, H. Dengel. Determinarea coeficienților Soret și a căldurilor molare de transfer a unor soluții apoase de LiCl, nr. 3, pag. 19–24.
 Vasilica Croitoru, Luminița Vlădescu. Metode spectrofotometrice în ultraviolet pentru determinarea copolimerilor vinilacetat-anhidridă maleică și poli(dialilamoniu), nr. 3, pag. 25–30.
 Elena Jercan, Cristina Mușat. Separări cu schimbători de ioni în prezența agenților de complexare VI. EDTA în analiza unor produși industriali, nr. 3, pag. 31–34.
 D. Oancea, Agneta Carageorgheopol, N. I. Ionescu, Domina Popescu, H. Schuster. Influența oxigenului asupra polimerizării termice a fenilacetilenei, nr. 3, pag. 35–40.
 V. Dumitrescu, Nina Dumitrescu. Studiul spectrofotometric al reacției molibdenului cu un derivat triazinic. Determinarea indirectă a fosforului utilizând acidul fosfomolibdenic, nr. 3, pag. 41–46.
 A. F. Dăneș, Mihaela Tiron. Studiul spectrofotometric al reacției mercurului (II) cu sarea de sodiu a acidului p-nitro fenildiazoaminoazobenzen-p',-sulfonic, nr. 3 pag. 47–54.
 V. David, S. Moldoveanu. Studiul teoretic privind optimizarea funcțiilor analitice în analiza cantitativă cromatografică, nr. 3, pag. 55–58.
 Felicia Cornea, S. Moldoveanu, Carmen Pop, Cornelia Cercasov. Determinarea potențiometrică a ionului Ag^+ utilizând ca reactiv tiobenzamida, nr. 4, pag. 39–41.
 Elena Jercan, Luminița Vlădescu, Ioana Matei. Determinarea spectrofotometrică a polimerilor de tip VAMA, cu alizarină S și calcon, nr. 4, pag. 33–37.
 D. Fătu, Răluca Weiss. Studiul cinetic neizoterm al unor reacții, în sistemul $Fe_2O_3-SrCO_3$ nr. 4, pag. 43–48.
 Gr. Popa, D. Cruceru, Aurelia Tănase. Determinarea tantalului cu pironina G, nr. 4, pag. 49–53.

INGINERIE CHIMICĂ

- L. Filipescu, Mioara Filipescu, Mihaela Ceaușescu, E. Pincovski.* Echilibrul lichid—solid. III. Identificarea și analiza fazelor solide, nr. 1, pag. 31—44.
- Cristina Mandravel, Maria Brezeanu, Melania Guțul.* Combinații complexe heteronucleare ale nichelului și zincului, cu hidrazina ca ligand (III), nr. 1, pag. 45—50.
- I. Constantinescu, Irina Constantinescu, Anca Hudea, Cristina Haidu, L. Szabo.* Eficiența tratamentului cu coagulanți în tehnologia de epurare a apelor, nr. 1, pag. 51—58.
- Teodora Badea, Maria Nicola, Maria Constantinescu.* Coroziunea și pasivarea Ni în soluții apoase de acid acetic, nr. 1, pag. 59—66.
- Ligia Stoica, Al. Duca.* Separarea prin flotatie a $Ti(IV)$ din soluții diluate II, nr. 1, pag. 67—72.
- Magdalena Dinculescu, Daniela Lăcătuș, Gabriela Sabin.* Combinații complexe polinucleare conținând fier și stibiu. III, nr. 1, pag. 73—78.
- Viorica Cîmpu.* Determinarea coplexonometrică a romerganului în complecși tiocianici cu metalele tranzitionale din subgrupa II-a, nr. 1, pag. 79—86.
- I. Teoreanu, N. Ciocea, C. Dragomir, A. Szabo, V. Bertalan, M. Curcubătă.* Experimentări privind utilizarea refractarelor nefasonate la căptușirea cuptoarelor cu vatră pășitoare, nr. 2 pag. 41—46.
- S. Sternberg, T. Vișan.* Determinarea parametrilor cinetici în săruri topite prin metoda voltametriei ciclice, nr. 2, pag. 47—52.
- Cornelia Bejan, Rodica Cătuneanu, Ligia Stoica, Ileana Niculescu, Carmen Oniciu.* Obținerea bromurii de sodiu de uz farmaceutic, nr. 2, pag. 53—58.
- Agneta Bâlcă, D. Turtoi, I. Georgescu, Ana Maria Oancea, Magdalena Dinculescu, Melania Guțul.* Obținerea sulfurii de zinc de calitate reactiv, nr. 2, pag. 59—61.
- Gherghina Tudorache, Maria Floarea, Elena Popa.* Studiul stabilității chimice a anioniților indigeni, nr. 2, pag. 65—72.
- Al. Zeana, I. Constantinescu, Rodica Zeana.* Posibilități de îndepărtare a $-HCl$ din apele uzate prin adsorbția pe materiale poroase, nr. 2, pag. 73—78.
- Fl. Daneș, Silvia Daneș.* Stabilirea condițiilor de determinare experimentală a punctelor izotermei de adsorbție din soluții prin metoda statică, nr. 2, pag. 79—88.
- L. Papahagi, M. Trifan, R. Avram.* Oxidarea n-alkanilor în prezența naftenailor de cobalt și potasiu, nr. 2, pag. 89—98.
- T. Vișan, S. Sternberg, Liliانا Apădeanu.* L'étude chronopotentiométrique de l'ion Cd^{2+} dans les nitrates alcalins fondus, nr. 3, pag. 59—66.
- Maria Floarea, Gherghina Tudorache, Teodora Pielea.* Studiul stabilității chimice a anioniților indigeni II, nr. 3, pag. 67—72.
- Agneta Bâlcă, V. S. Dina.* Căi de creștere a eficacității extracției oxidului de magneziu din dolomite, nr. 3, pag. 73—80.
- Margareta Tomescu, Lucia Ciohodaru.* Distribuția secvențelor în copolimerii acrilonitril acid metacrilicilor clorura de viniliden, nr. 3, pag. 81—88.
- Ioana Jitaru, Magdalena Dinculescu.* Combinații complexe mixte ale $Cu(II)$ cu 3-amino-1-propanol și piridină, nr. 3, pag. 89—96.
- Agneta Bâlcă, D. Turtoi, S.M. Axinte, Melania Guțul, Magdalena Dinculescu, Stela Oancea, I. Georgescu.* Obținerea azotatului de mangan hexahidrat de calitate reactiv și de uz electronic, nr. 4, pag. 55—62.
- M. Vlădulescu, T. Velea, I. Constantinescu.* Extracția cadmiului și zincului în sistemul metilizo-nitracetonă-acid di(-2-etilhexil)fosforic $HCl-H_2O$, nr. 4, pag. 77—82.
- Margareta Tomescu.* Studiul experimental al copolimerului acrilonitril-anhidrida maleică-stiren clorura de viniliden, nr. 4, pag. 63—66.
- Lucia Ciohodaru.* Structura electronică a unor derivați stilbenici. X. Reactivitatea unor derivați polinitro-stilbenici, nr. 4, pag. 83—87.
- F. Daneș, D. Geană.* Equation générale d'état des gaz adaptable au proces de calcul sur ordinateur, nr. 4, pag. 67—75.

METALURGIE

- N. Geru, T. Dulămiță, M. Ursache, D. Chircă, M. Marin, M. Bane.* Contribuții la asimilarea unor noi mărci de oțeluri rapide, nr. 1, pag. 87—94.
- A. Aloman, I. A. Isbășescu.* Tratamentul termic al seleniului pentru redresoare, nr. 1, pag. 95—104.
- A. Nicolae.* Date experimentale pentru stabilirea unor corelații calitative între duritate, aschibilitate și rezistența la uzare a fontelor albe, nr. 1, pag. 105—112.

M. Cojocaru, E. Florian. Aspecte teoretice și practice privind mecanismul nitrurării în gaz și plasmă. nr. 2, pag. 99–102.

Lucia Tocaci. Analiza matematică a variantelor de optimizare a procesului de flotație prin tratare în cimp magnetic, nr. 2, pag. 103–112.

Lucia Tocaci, Ligia Stoica, C. Boboiceanu. Posibilități de obținere a concentratelor de metale rare din materii prime indigene I. nr. 3, pag. 97–106.

I. Riposan. Fonte cu grafit nodular pentru turnarea cilindrilor de laminor. nr. 3, pag. 107–112.

Fl. Oprea, D. Taloi, Rodica Roman. Natura și interacțiunile dintre principalii componenți ai prafulor volatili de la topirea în suspensie din pirometalurgia cuprului. nr. 4, pag. 89–96.

Lucia Tocaci. Conducerea optimă a procesului de flotație a minereurilor complexe polimetalice nr. 4, pag. 97–105

INDEX ALFABETIC PE AUTORI

Aloman A. 1, pag. 95–104

Apăteanu Liliana 3, pag. 59–66

Avram R. 2, pag. 89–98

Axinte S. M. 4, pag.

Badea Teodora 1, pag. 59–66

Balea P. 4, pag. 3–12.

Bane M. 1, pag. 87–94

Bărbulescu Florica 3, pag. 19–24

Bătcă Agneta 2, pag. 59–64; 3, pag. 73–80; 4, pag. 55–62

Bejan Cornelia 2, pag. 53–58

Bertalan V. 2, pag. 53–58

Boboiceanu C. 3, pag. 97–106

Brezeanu Maria 1, pag. 45–50

Budianu Gh. 3, pag. 3–9

Caragheorgheopol Agneta 3, pag. 35–40

Cătuneanu Rodica 2, pag. 53–58

Ceașescu Mihaela 1, pag. 31–44

Cercasov Cornelia 4, pag. 39–41

Chircă D. 1, pag. 87–94

Cioacă C. 3, pag. 15–18

Ciobanu Adalgiza 2, pag. 35–41

Ciocea N. 2, pag. 41–46

Ciohodaru Lucia 3, pag. 81–88; 4, pag. 83–87

Cimpu Viorica 1, pag. 79–86

Cojocaru M. 2, pag. 99–102

Constantinescu Elena 3, pag. 19–24

Constantinescu I. 1, pag. 51–58; 2, pag. 73–78; 4, pag. 77–82

Constantinescu Irina 1, pag. 51–58

Cornea Felicia 4, pag. 39–41

Cristescu C. 2, pag. 9–12

Croitoru Vasilica 1, pag. 15–18; 3, pag. 25–30

Cruceru D. 4, pag. 49–53

Cuculescu Iuliana 3, pag. 9–14; 4, pag. 13–19

Curcubătă M. 2, pag. 41–46

Daneș Fl. 2, pag. 79–88; 4, pag. 67–75

Daneș Silvia 2, pag. 79–88

Daniello Luminița 2, pag. 9–12

David V. 1, pag. 23–29; 3, pag. 55–58

Dăneț A. F. 3, pag. 47–54

Dengel H. 3, pag. 19–24

Dicu Constantina 2, pag. 3–8

Dinu S. V. 3, pag. 73–80

Dinculescu Magdalena 2, pag. 59–64; 3, pag. 89–96; 4, pag. 55–62

Dinu Doina 2, pag. 31–34

- Dinu N. 2, pag. 31—34
 Dragomir C. 2, pag. 41—46
 Duca Al. 1, pag. 67—72
 Dulămiță T. 1, pag. 87—94
 Dumitrescu Nina 3, pag. 41—46
 Dumitrescu V. 3, pag. 41—46
 Fătu D. 4, pag. 43—48
 Filipescu L. 1, pag. 31—44
 Filipescu Mioara 1, pag. 31—44
 Floarea Maria 2, pag. 65—72; 3, pag. 67—72
 Florea C. 4, pag. 21—32
 Florian E. 2, pag. 99—102
 Geană D. 4, pag. 67—75
 Georgescu I. 2, pag. 59—64
 Geru N. 1, pag. 87—94
 Goșa V. 1, pag. 99—22
 Guțul Melania 1, pag. 45—50; 2, pag. 59—64; 4, pag. 55—62
 Haidu Cristina 1, pag. 51—58
 Honciuc Maria 3, pag. 9—14
 Hudea Anca 1, pag. 51—58
 Iliescu Mihaela 1, pag. 15—18
 Ionescu N. I. 1, pag. 19—22; 3, pag. 35—40
 Iordache D. 2, pag. 9—12
 Iorgulescu R. 3, pag. 9—14
 Isbășescu I. A. 1, pag. 95—104
 Jercan Elena 2, pag. 25—29; 3, pag. 31—34, 4, pag. 33—37
 Jitaru Ioana 3, pag. 89—96
 Lăcătuș Daniela 1, pag. 73—78
 Mandravel Cristina 1, pag. 45—50
 Marin M. 1, pag. 87—94
 Matei Ioana 4, pag. 33—37
 Moldoveanu S. 1, pag. 23—29; 3, pag. 55—58; 4, pag. 39—41
 Moțoc Cornelia 3, pag. 9—14
 Mușat Cristina 2, pag. 25—29; 3, pag. 31—34
 Negoiu Maria 2, pag. 35—41
 Nicola Maria 1, pag. 59—66
 Nicolae A. 1, pag. 105—112
 Niculescu Ileana 2, pag. 53—58
 Niță Ana 1, pag. 3—5
 Oancea Ana Maria 2, pag. 59—64
 Oancea D. 1, pag. 19—22; 3, pag. 35—40
 Oancea Stela 4, pag. 55—62
 Oniciu Carmen 2, pag. 53—58
 Oprea Fl. 4, pag. 89—96
 Papahagi L. 2, pag. 89—98
 Paruta Lidia 2, pag. 35—41
 Petre I. 3, pag. 15—18
 Petrescu D.A. 3, pag. 9—14
 Pielea Teodora 3, pag. 67—72
 Pincovschi E. 1, pag. 31—44
 Pop Carmen 4, pag. 39—41
 Popa Elena 2, pag. 60—72
 Popa Gr. 4, pag. 49—53
 Popescu Domina 1, pag. 19—22; 3, pag. 35—40
 Popescu I.M. 3, pag. 9—12
 Popovici P. 3, pag. 9—14
 Ripoșan I. 3, pag. 107—112
 Roman Rodica 4, pag. 89—96
 Sabin Gabriela 1, pag. 73—78
 Schuster R.H. 1, pag. 19—22; 3, pag. 35—40
 Simion Alexandrina 1, pag. 7—14
 Sofron E. 3, pag. 9—14

- Sternberg S. 2, pag. 47—52; 3, pag. 59—66
 Stoica Ligia 1, pag. 67—72; 2, pag. 53—58; 3, pag. 97—106
 Szabo A. 2, pag. 41—46
 Szabolcs L. 1, pag. 51—58
 Taloi D. 4, pag. 89—96
 Tănase Aurelia 4, pag. 49—53
 Teoreanu I. 2, pag. 41—46
 Tiron Mihaela 3, pag. 47—54
 Tocaci Lucia 2, pag. 103—112; 4, pag. 97—105
 Tomescu Margareta 3, pag. 81—88; 4, pag. 63—66
 Trifan M. 2, pag. 89—98
 Tudorache Gherghina 3, pag. 67—72
 Turtoi D. 2, pag. 59—64; 4, pag. 55—62
 Ursache M. 1, pag. 87—94
 Vișan T. 2, pag. 47—52; 3, pag. 59—66
 Vilcu Rodica 1, pag. 7—14
 Vlădescu Luminița 3, pag. 25—30; 4, pag. 33—37
 Zeana Al. 2, pag. 73—78
 Zeana Rodica 2, pag. 73—78
 Weiss Raluca 4, pag. 43—48

TEZELE DE DOCTORAT SUSȚINUTE ÎN ANUL 1979

- Marilena Șerban — Viscositatea lichidelor cu molecule monoatomice și poliatomice cu simetrie sferică. (10.1.1979)
 Vasile Mihăilă — Sulfoxidarea unor hidrocarburi provenite din petrol. (12.2.1979)
 Gheorghe Burghilea — Inhibitori organici ai coroziunii biologice. (12.2.1979)
 Silviu Samoilă — Cercetări privind corelația dintre factorii care influențează neuniformitatea deformăției și calitatea laminatelor. (13.2.1979)
 Mohamed Ali Chaar — Relații între proprietăți și activitatea catalizatorilor utilizați în sinteza industrială a butadienei. (28.3.1979)
 Melania Guțul — Combinații complexe ale unor substanțe cu 3 d-hidrazină (20.4.1979)
 Ion Cristian Conțescu — Studiul însușirilor chemosorptive ale metalelor prin metoda emisiei de cimp. (27.4.1979)
 Alexandra Dumitrescu — Alfa₂macroglobulina — purificare, interacțiunea cu unele sisteme enzimice — efecte biologice, perspective terapeutice. (4.5.1979).
 Maria Popescu — Separarea și determinarea mercurului din aer și ape poluate. (4.5.1979)
 Lucian Enescu — Compuși policiclici cu inel ciclobutanic. (4.5.1979)
 Petre Popescu — Hidrogenarea catalitică în fază de vapori a acetonitrilului la etilamine. (25.5.1979)
 Antonie Dinculescu — Reacții nucleofile cu săruri piriliu, aplicații la sinteza unor substanțe biologice active. (1.5.1979)
 Damian Popescu — Contribuții la modelarea matematică a unor procese din industria celulozei și hirtiei. (15.6.1979)
 Savu Dumitru — Nitrilarea în fază lichidă a acizilor alifatici monocarboxilici C₁₂—C₂₂. (15.6.1979)
 Marian Trifan — Oxidarea catalitică în fază lichidă cu oxigen molecular a nitrililor medii normali. (15.6.1979)
 Ileana Funduc — Studii analitice privind compoziția bilei. (19.6.1979)
 Dumitru Mănoiu — Izomerizări de hidrocarburi nesaturate. (9.7.1979)
 Veronica Năsea Nanu — Combinații complexe ale metalelor tranzitionale (3d) cu unii liganzi conținând azot, cu acțiune farmacodinamică. (25.7.1979)
 Claxton Najab Azard — Polimerizarea monomerilor hidrosolubili. (14.9.1979)

- Cecilia Hrițcu* — Procesul de întărire a cimenturilor de sondă. Raportul dintre compoziția mineralogică și condițiile de mediu de întărire. (21.XI.1979)
- Phan Le Thuy* — Sinteze și reacții ale unor sisteme policiclice. (21.XI.1979)
- Solomon Hornar* — Contribuții la dozarea elementelor în urme prin polarografie inversă din anumite produse industriale. (23.XII.1979)
- Nguyen Viet Bac* — Polimerizarea eterilor ciclici. (26.XI.1979)
- Hoa Huu Thu* — Starea amorfă și cristalină a catalizatorilor oxizi-acizi și activitatea lor în reacția de cracare a hidrocarburilor. (26.XI.1979)
- Ileana Ghețase* — Combinații ale seleniului și telurului. (30.XI.1979)
- Nicolae Avram* — Studiu în domeniul fontelor de turnătorie. (7.XII.1979)
- Lidia Dimofte Popescu* — Studiul fizico-chimic al separărilor gaz-cromatografice la unele sisteme organice. (15.XII. 1979)
- Yasser Toufik Hourieh* — Catalizatori promotați și studiul procesului de reformare a hidrocarburilor (benzinei). (19.XII.1979)
- Virginia Burgheta* — Echilibre termice și mecanisme de cristalizare în sistemul $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ cu aplicații la vitroceramica transparentă. (21.XII.1979)
- Tudor Surdeanu* — Cermeți cu Al_2O_3 pentru industria constructoare de mașini. (21.XII.1979)



**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE**

paare trimestrial, în continuarea vechilor periodice științifice :

„Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” și Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București.

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rînd activitatea științifică a corpului didactic din institut. În limita spațiului disponibil, se pot publica și lucrări științifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Correspondența privind articolele, schimburile de publicații și abonamentele se fac pe adresa institutului.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
РАЗДЕЛ ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ**

Выходит четыре раза в год, являясь продолжением прежних научных периодических журналов „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, Buletinul Politehnicei din București”, и „Buletinul Institutului politehnic ”Gheorghe Gheorghiu-Dej” București.

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут опубликоваться и научноисследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
SERIES OF CHEMISTRY-METALLURGY**

The Bulletin is issued quarterly, continuing the old scientific periodicals: „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” and „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București.

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
SÉRIE CHIMIE-MÉTALLURGIE**

paraît tous les trois mois, continuant les anciens périodiques scientifiques: „Bulletin de Mathématiques et de Pysique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” et „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București.

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

Adresa : **INSTITUTUL POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
ROMÂNIA**

Splaiul Independenței nr. 313
Căsuța Poștală nr. 2356
(pentru Buletinul Institutului)
Seria Chimie-Metalurgie

